

REVISTA

Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 12
n° 24
Jul/Dez
2018

www.rpqsenai.org.br

Nas Diretrizes da Indústria 4.0

SENAI CETIQT

ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos
Químicos**

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.12, n.24, ano12, jul/dez 2018.

Pedro Alves de Oliveira

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Ivone Maria Elias Moreyra

Diretora de Educação e Tecnologia

Weysler Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira

Supervisor de Educação e Tecnologia

Kenia Francisca Barboza de Carvalho

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Andre Luiz Simoes

Anselmo Eucana de Oliveira

Carlito Lariucci

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Marcia Cibele Martins Castoldi

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.12,
n.24 (jul/dez 2018). Goiânia: SENAI/DR/
GO. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2018.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Capa e Diagramação: Lucas Alves Cordeiro
Revisão Linguística: Fernanda Marques

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de
Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, n° 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistefieg.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

9 *Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana*
Layla F. A. Freire, Washington J. F. Formiga, Mônica G. Lagden, Aline S. de Luna; Fernanda de L. Alves; Marcelo de A. Corrêa & Marcos A. G. dos Santos

19 *Uma Breve História da Engenharia Química*
Alberto V. da Silva, Cláudia G. D. de Abreu, Josie C. Barbosa, Marta C. Picardo & Ronaldo L. de Souza

ARTIGOS GERAIS

25 *Avaliação dos Impactos da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos Pós-Consumo*
Luiz Carlos F. N. de Assumpção, Michelle Reich, Mônica Regina C. M. Calderari & Tanise M. Flores

37 *Avaliação do Potencial da Spirulina Maxima na Remoção da Cor em Efluentes Oriundos do Beneficiamento Têxtil*
Vanessa T. Pereira, Ronaldo L. de Souza, Flávia D. Pimenta & Marta C. Picardo

45 *Corante Inteligente, Oriundo de Planta da Biodiversidade Brasileira, para Uso em Algodão, Lã e Seda, como Agente de Fotoproteção UVA/UVB*
Adriano A. Passos, Joyce S. Q. Guillen & Ivânia M. L. Donato

51 *Avaliação Técnico-Econômica da Produção de Ácido-Succínico Via Fermentação Anaeróbica*
Brenda M. Monteiro, Ariel B. Berti, Jiveison G. S. S. Maia & João B.V. Bastos

- 65 *Produção de Ácido D-Lático por Rota Fermentativa e Hidrólise Enzimática a partir de Matéria-Prima Lignocelulósica*
Mateus K. Rodrigues, Michelle Reich, Flávia D. Pimenta. & Marta C. Picardo
- 77 *Avaliação de um Sistema de Geração, Armazenagem e Distribuição de Água Purificada em uma Indústria de Cosméticos*
Rafaella P. Malgueira, Leandro F. Mendonça, Marta C. Picardo & Leticia Q. Pereira
- 85 *Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade (Pebd) Reforçados com Sílica e Silano*
Fernanda F. Gondim, Leticia J. Oliveira, Ronaldo L. Souza & Rinaldo F. Luz
- 91 *Curvas de Custo para Auxiliar na Estimativa de Investimento de Capital de Processos Químicos Industriais*
Ana C. O. Sardou, Felipe R. Moura, Ariel A. B. Berti, Victoria E. N. Santos & João B. V. Bastos
- 101 *Automação de Processos Industriais: do Pneumático à Indústria 4.0*
Andréa P. Parente, Andrea Valdman, Rossana O. M. Folly, Mauricio B. Souza Jr. & Isabella C. S. Nascimento

OPINIÃO

- 109 *4ª Revolução Industrial: a indústria 4.0 no Brasil*
Robson Wanka

Apresentação

O SENAI CETIQT é hoje o maior centro latino-americano de produção de conhecimento da cadeia produtiva têxtil e de confecção e da área Química. A formação prática que o SENAI CETIQT proporciona é um diferencial em relação às outras instituições. Os mesmos laboratórios disponibilizados para pesquisa e projetos voltados para área de inovação industrial podem ser utilizados pelos alunos de graduação e pós-graduação.

O curso de Engenharia Química apresenta uma nova matriz curricular elaborada em parceria com empresas e associações de forma a possibilitar que o ensino adquirido nas salas de aula, nos laboratórios e em seu parque tecnológico seja aplicado em soluções de problemas reais do mercado de trabalho e na criação de novos produtos.

Como reflexo disto, os trabalhos apresentados no volume XXIV da Revista Processos Químicos (RPQ) foram desenvolvidos nos amplos e modernos laboratórios da instituição com professores dos cursos de Engenharia Química e Técnico em Química e por especialistas do Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos – ISI. Os temas abordados tratam de Indústria Avançada 4.0, Têxtil, Biotecnologia, Catálise, Materiais, Corantes, Automação, Estimativas de Investimentos além de abordar uma breve história da engenharia Química. Desta forma, convidamos você leitor através da leitura destes artigos a conhecer melhor os trabalhos desenvolvidos no SENAI CETIQT.

Marcia Cibele Martins Castoldi

Coordenação Acadêmica do curso de Engenharia Química
SENAI CETIQT

Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana

Layla F. A. Freire, Washington J. F. Formiga, Mônica G. Lagden, Aline S. de Luna; Fernanda de L. Alves; Marcelo de A. Corrêa & Marcos A. G. dos Santos

Este estudo avaliou a remoção de cor de um efluente têxtil pelo processo de adsorção em compósitos de quitosana reticuladas e não reticuladas. Os resultados mostraram a influência da reticulação do material polimérico com Tripolifosfato de sódio (TPP) 1% na remoção de cor. No processo de adsorção, utilizando esferas de quitosana/poliamida reticuladas, pH natural do efluente e temperatura ambiente foi obtida remoção de cor acima de 82,8%.

Palavras-chave: *quitosana; poliamida; carvão.*

This study evaluated the color removal of textile effluent by the processo of adsorption in reticulated and non-reticulated chitosan composites. The results show the influence of polymeric material reticulation with sodium tripolyphosphate (TPP) 1% in color removal. In the process of adsorption using reticulated chitosan/polyamide spheres, natural pH of the effluent and ambient temperature, 82,8% color removal was achieved.

Keywords: *chitosan; polyamide; coal.*

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Sendo a água uma necessidade básica a sobrevivência dos seres vivos e tendo que ser de boa qualidade e disponível para o consumo humano, o seu tratamento tornam-se essencial. Os processos industriais contribuem significativamente e, dentre as várias fontes de contaminação, existem as indústrias têxteis devido à grande geração de efluentes com elevada carga poluente. A partir dos impactos gerados, as indústrias têm aumentado sua preocupação na reutilização dos banhos de descarte, procurando utilizar o mínimo de água possível de forma a viabilizar a produção sem afetar os custos nem a qualidade do produto. Dessa forma, o tratamento e reutilização de água nas indústrias tem sido colocado em pauta como mais um processo, e não só como um veículo na etapa de tingimento.

Efluentes da indústria têxtil possuem uma composição e concentração variadas, de acordo com o processo de produção utilizado; no geral, as águas residuais contêm inúmeros compostos dissolvidos, desde sais orgânicos, ácidos e bases, usualmente tóxicos, e fortemente coloridas. Além do volume excessivo de água necessária para os processos, ainda há o agravante dos contaminantes, principalmente dos corantes empregados.

Por apresentarem altas concentrações e toxicidade, os corantes tornam-se uma prioridade na questão de tratamento de efluentes. Vários métodos físicos e químicos são empregados para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, tais como adsorção, eletroquímica, precipitação química, ozonização, separação por membranas seletivas e processos biológicos, sendo os processos de sorção o mais apropriado e utilizado.

Nas técnicas de adsorção, para remoção do corante, são empregados inúmeros materiais sendo o carvão ativado o mais utilizado comercialmente neste método, porém seu uso é limitado devido ao seu alto custo.¹⁻⁸ Materiais alternativos e de baixo custo vêm sendo estudados em substituição ao carvão ativado, como amido de milho ou quitosana. Estes materiais tendem a reagir com tipos

específicos de corantes, de acordo com sua composição química e interações formadas.

A quitosana (poli- β - (1 \rightarrow 4) -2-amino-2-desoxi-D-glicose) é um polissacarídeo nitrogenado produzido em grandes quantidades pela desacetilação da quitina, em meio alcalino, sendo o principal componente presente no exoesqueleto dos artrópodes, Figura 1.4 É considerada um dos materiais mais promissores devido às suas propriedades físicas (estrutura macromolecular, não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo) e aplicações em muitos campos (biotecnologia, medicina, membranas, cosméticos, indústria alimentar, etc.). É também aplicada em processos de adsorção, graças à presença de grupos amino e hidroxila em suas moléculas, que podem ser modificados quimicamente, a fim de aumentar sua capacidade de sorção contribuindo para possíveis interações entre quitosana e poluentes, tais como: corantes, metais, íons, fenóis, pesticidas, herbicidas, corantes e etc.

A quitosana possui ao longo de sua cadeia grupos amino, insolúveis em água. Em meio ácido (em torno de pH = 3), estes grupos sofrem protonação, se tornando solúveis em água e nestas condições apresentam afinidade com certos corantes, cuja composição normalmente apresentam grupos sulfônicos, estes corantes são denominados corantes ácidos ou aniônicos, que por sua vez possuem afinidade de interação por fibras amídicas, como de poliamidas (nylon 6.6), Figura 2.

Blendas de PAN/quitosana mostraram uma afinidade maior pelo corante ácido do que a quitosana pura em pó e o carvão ativado. Foi observado que a aplicação da quitosana em concomitância com um polímero sintético, aumentou a adsorção do corante devido a uma maior superfície de contato que proporcionou uma melhor interação. Uma blenda náilon 6,6/quitosana 80/20 apresentou uma alta afinidade com corantes ácidos, sendo obtidos valores de remoção da cor superior a 95%.

Quanto aos corantes, suas interações com a fibra têxtil normalmente se dão por uma espécie de adsorção. No caso dos corantes ácidos, que estão normalmente na forma de sais de sódio, possuindo o grupo sulfônico (-SO₃H), que é

um eletrólito forte, completamente dissociado em pH ácido. Para o completo tingimento, homogêneo e permanente de fibras de poliamida, como o nylon, é necessário um meio ácido no qual todos os grupos amídicos encontram-se protonados, desta forma sendo um sítio ativo alvo para ataque nucleofílico dos corantes aniônicos ácidos, Figura 3, ocasionando uma reação ácido-base, característica deste tipo de adsorção.

O que limita o uso da quitosana como material adsorvente, devido a sua solubilização, é o descarte de efluentes têxteis em meio fortemente ácido. Ao serem modificadas com agentes reticulantes, tais como o tripolifosfato de sódio (TPP), Figura 4, passam a apresentar uma maior estabilidade química, resistência mecânica e acaba por retardar a degradação química e biológica.

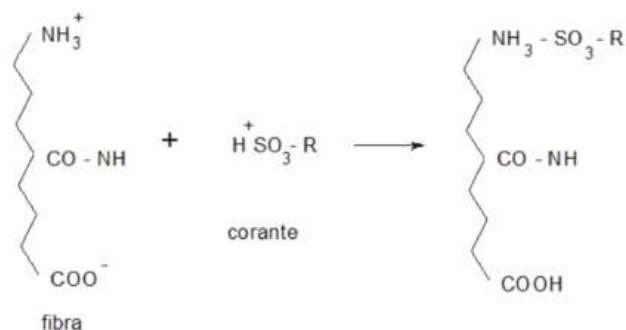


Figura 3. Mecanismo de tingimento da fibra poliamídica com corante ácido.

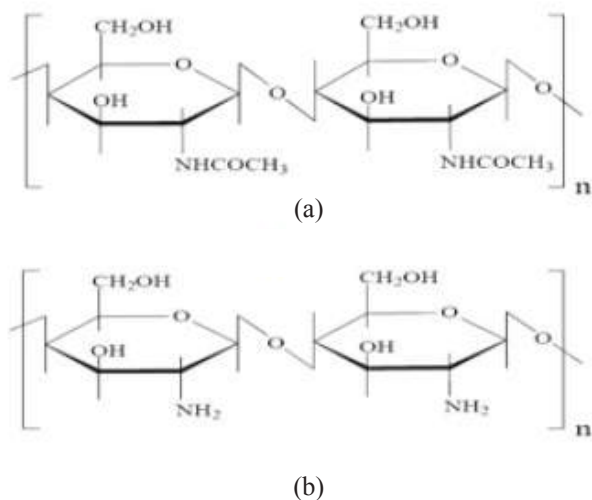


Figura 1. (a) Estrutura química da quitina; (b) Estrutura química da quitosana.

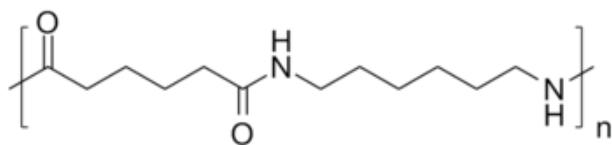


Figura 2. Estrutura química do monômero do nylon 6.6.

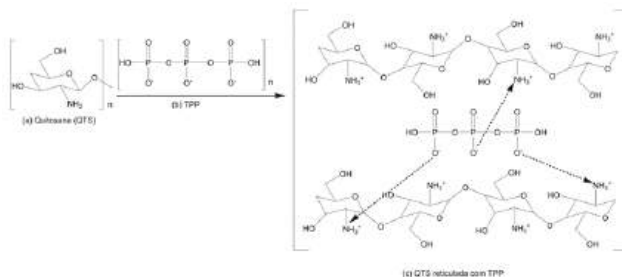


Figura 4. Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o tripolifosfato de sódio (TPP).

A utilização de blendas contendo quitosana como adsorvente de corantes ácidos presentes em efluentes têxteis acaba gerando uma proposta alternativa; reduzindo os impactos causados por tais rejeitos no meio ambiente, visando à economia do consumo de água pela sua reutilização. Além disso, torna menor o consumo de corantes e produtos auxiliares pelo setor têxtil no processo de tingimento.

O presente trabalho tem como objetivo a formação de microesferas a partir da quitosana com material adsorvente como carvão vegetal e a poliamida. Assim o intuito do trabalho é promover o tratamento de efluente têxtil através da adsorção de corantes ácidos e possível reuso da água em outros processos como enxágues ou limpeza dentro da própria indústria.

Experimental

MATERIAIS

No presente estudo foi empregado o biopolímero quitosana com grau de desacetilação 85%, Polymar, Ácido Acético glacial P.A - A.C.S (CH₃COOH, Audaz Brasil), Hidróxido de Sódio Micropérola (NaOH, Synth, P.A., MM= 40,00 g mol⁻¹ - teor: 98%), Álcool etílico P.A. Tripolifosfato de sódio- TPP, 85% (Sigma Aldrich), Carvão vegetal e Poliamida (Extraída de resíduos têxteis)⁹⁻²⁰, efluente coletado a partir do tingimento da Lycra com corante ácido- Azul Telon BRL (Acid Blue 324), Figura 5, na Planta Piloto de Inovação do Senai Cetiqt - Unidade: Riachuelo.

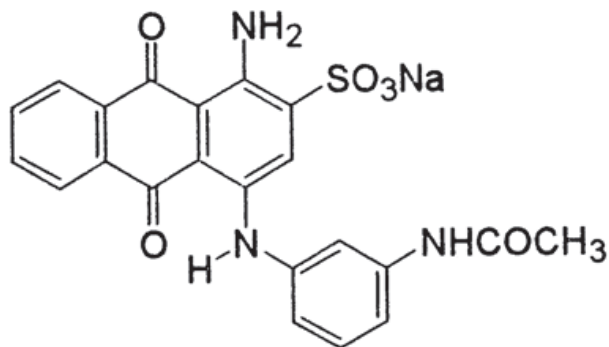


Figura 5. Estrutura molecular do corante Azul Telon BRL.

PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

Para a formação do compósito polimérico foram utilizados poliamida e carvão vegetal. A poliamida, extraída do resíduo da indústria têxtil, foi lavada com em álcool etílico P.A. e seca a 75°C por 20 minutos. O carvão vegetal utilizado foi macerado obtendo assim o carvão em pó.

FORMAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

As esferas de quitosana foram preparadas utilizando duas metodologias distintas. Foram utilizados 5g do polímero dissolvidos em 100 mL de uma solução de ácido acético glacial P.A. (VETEC) 3% (v/v). Após 24 horas em repouso e à temperatura ambiente, 25°C, obteve-se uma solução viscosa. À esta solução viscosa foi adicionada massa de poliamida ou de carvão de forma a se obter uma solução com 5% (m/m).

No primeiro método de preparo, após a adição da poliamida ou do carvão, a solução foi gotejada em uma solução de NaOH, 2 mol.L⁻¹. As esferas obtidas foram lavadas abundantemente com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH 7,0. No segundo método de preparo, após a lavagem das esferas que foram formadas em solução de NaOH, essas foram transferidas para uma solução de Tripolifosfato de sódio com concentração de 1% (m/v) e mantidas em repouso por 24 horas. Posteriormente, todas as esferas foram secas à temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta as condições de preparo para as esferas.

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização físico-química do efluente foi realizada por análises de pH, utilizando o pHmetro Tecnal TR107 PT-100. A Demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada seguindo a metodologia do *Standard Methods*. As leituras de absorbância da análise de DQO foram realizadas no espectrofotômetro UV-visível (Global Analyzer, GTA- 96) no comprimento de 600 nm. A análise da absorvância máxima foi determinada utilizando o do comprimento de espectrofotômetro UV-visível (Global Analyzer, GTA- 96) no comprimento de onda máxima de 604 nm.

GRAU DE RETICULAÇÃO

O grau de reticulação foi determinado através da massa seca das esferas não reticuladas e das esferas reticuladas. Para determinação do grau de reticulação, utilizou-se da Equação 1 a seguir. Em que m₂ e m₁ correspondem às massas das microesferas reticuladas secas e das microesferas não reticuladas secas, respectivamente.

ENSAIO DE MICROGRAFIA ELETRÔNICA

As análises microscópicas foram realizadas por meio do microscópio binocular (BioBlue.Lab - Euromex) com a intenção de observar a morfologia das esferas.

ENSAIO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em reator de vidro de 100mL, sob agitação mecânica constante de 150 rpm. As esferas de quitosana, 0,5g, foram adicionadas a 40 mL de efluente. Nos ensaios, foram avaliados os seguintes parâmetros: as esferas, o pH, tempo e temperatura. Ao término de cada ensaio, foi analisada a remoção de cor através da absorbância, em 604nm, por espectroscopia UV-Vis. A Tabela 2, apresenta os ensaios realizados.

$$GR(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

Tabela 1. Condições de preparo das esferas de quitosana.

| Ensaio | Esferas | Condições de preparo |
|--------|---------|--|
| 1 | ESF 1 | Quitosana gotejadas em NaOH. |
| 2 | ESF 2 | Quitosana gotejadas em NaOH + TPP1%. |
| 3 | ESF 3 | Quitosana + Poliamida gotejadas em NaOH. |
| 4 | ESF 4 | Quitosana + Poliamida gotejadas em NaOH + TPP1%. |
| 5 | ESF 5 | Quitosana + Carvão gotejadas em NaOH. |
| 6 | ESF 6 | Quitosana + Carvão gotejadas em NaOH + TPP1%. |

Tabela 2. Parâmetros estudados nos ensaios de adsorção.

| Ensaio | Tipo de material | pH | Tempo | Temperatura (°C) |
|--------|------------------|-----|-------|------------------|
| 1 | ESF 1 | 3,0 | 18 | 25 |
| 2 | ESF 1 | 8,0 | 18 | 25 |
| 3 | ESF 1 | 4,0 | 15 | 25 |
| 4 | ESF 2 | 4,0 | 15 | 25 |
| 5 | ESF 3 | 4,0 | 15 | 25 |
| 6 | ESF 4 | 4,0 | 15 | 25 |
| 7 | ESF 5 | 4,0 | 15 | 25 |
| 8 | ESF 6 | 4,0 | 15 | 25 |
| 9 | ESF 1 | 4,0 | 9 | 40 |
| 10 | ESF 3 | 4,0 | 9 | 40 |
| 11 | ESF 5 | 4,0 | 9 | 40 |
| 12 | ESF 2 | 4,0 | 9 | 25 |
| 13 | ESF 4 | 4,0 | 9 | 25 |
| 14 | ESF 6 | 4,0 | 9 | 25 |
| 15 | ESF 2 | 4,0 | 9 | 40 |
| 16 | ESF 4 | 4,0 | 9 | 40 |
| 17 | ESF 6 | 4,0 | 9 | 40 |
| 18 | ESF 2 | 4,0 | 9 | 60 |
| 19 | ESF 4 | 4,0 | 9 | 60 |
| 20 | ESF 6 | 4,0 | 9 | 60 |

Resultados e Discussões

O efluente do tingimento da Lycra possui pH igual a 4,1, demanda química de oxigênio igual a 2824 mg O₂/L. A absorbância máxima foi obtida no comprimento de onda de 604nm. As análises de remoção de cor foram efetuadas neste comprimento de onda.

As esferas produzidas para o ensaio de adsorção podem ser observadas. As esferas de quitosana e quitosana/poliamida possuem cor amarelo claro e após o processo de secagem obtiveram cor marrom. Já as esferas contendo quitosana/carvão possuem cor cinza antes e após a secagem. A adição de poliamida e carvão a quitosana torna, visivelmente, as esferas mais resistentes. Tais adições

tiveram o objetivo de aumentar a eficiência da quitosana no processo de adsorção.

Foi observado no processo de secagem que as esferas diminuíram significativamente o seu tamanho, devido à perda de água, adquirida no processo de produção. Tabela 3 apresenta a porcentagem de massa, referente à umidade, perdida no processo de secagem em temperatura por 6 dias, peso constante.

Tabela 3. Perda de umidade das esferas no processo de secagem.

| Ensaio | Esferas | Perda de umidade (%) |
|--------|---------|----------------------|
| 1 | ESF 1 | 88,9 |
| 2 | ESF 2 | 93,3 |
| 3 | ESF 3 | 87,3 |
| 4 | ESF 4 | 93,4 |
| 5 | ESF 5 | 80,9 |
| 6 | ESF 6 | 88,7 |

A análise do grau de reticulação mostrou que as esferas sofreram reticulação acima de 93,0%. A Tabela 4 apresenta o grau de reticulação para as esferas de quitosana, quitosana/poliamida e quitosana/carvão.

Tabela 4. Grau de reticulação das microesferas de quitosana, quitosana/poliamida e quitosana/carvão.

| Tipo de adsorvente | Grau de reticulação (%) |
|------------------------------|-------------------------|
| Quitosana + TPP 1% | 94,5% |
| Quitosana/poliamida + TPP 1% | 93,0% |
| Quitosana/carvão + TPP 1% | 93,7% |

Com as esferas secas, foram realizadas as análises de micrografia com a finalidade de observar o formato e opacidade das esferas, Figura 6. Foi observado que as amostras possuem forma esférica, com variações de cor e textura dependendo da sua origem de formação.

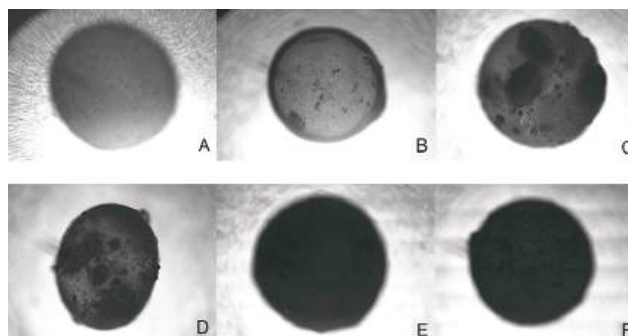


Figura 6. Esferas secas no microscópio: (A) Quitosana; (B) Quitosana + TPP 1%; (C) Quitosana/Poliamida; (D) Quitosana/Poliamida + TPP 1%; (E) Quitosana/Carvão; (F) Quitosana/Carvão + TPP 1%.

Como abordado na parte experimental, foram realizados 20 ensaios de forma a alterar alguns parâmetros como o pH, temperatura e tempo de contato, que podem interferir nos resultados da adsorção. Segundo Barcellos et al. (2008)⁴, o pH ácido entre 3-4 do efluente seria favorável à remoção de cor. Contudo, foi verificado no ensaio preliminar para o processo de adsorção que o pH alcalino ou ácido não influenciou na remoção de cor. A Tabela 5 apresenta o ensaio realizado em pH 3,0 e pH 8,0, temperatura ambiente e tempo de 18 horas.

Tabela 5. Resultados dos ensaios em pH ácido e em pH alcalino no processo de adsorção.

| Ensaio | Tipo de Adsorvente | pH | (%) Remoção de Cor |
|--------|--------------------|-----|--------------------|
| 1 | ESF1 | 3,0 | 53,7 |
| 2 | ESF2 | 8,0 | 53,4 |

O efluente obtido através do tingimento do tecido de Lycra possui o pH igual a 4,1. Conforme o resultado obtido nos ensaios preliminares, foi determinado que o pH de estudo seria o pH do efluente na saída do processo de tingimento.

Após a escolha do pH ótimo, foi avaliado em pH 4,1, o tipo de adsorvente em 15 horas de processo de adsorção à temperatura de 25°C.

Tabela 6. Resultados dos ensaios de adsorção em pH 4,1, para a avaliação do tipo de esferas em 15 horas de adsorção.

| Ensaio | Tipo de Adsorvente | (%) Remoção de cor |
|--------|--------------------|--------------------|
| 3 | ESF 1 | 45,7 |
| 4 | ESF 2 | 85,3 |
| 5 | ESF 3 | 50,3 |
| 6 | ESF 4 | 83,2 |
| 7 | ESF 5 | 46,8 |
| 8 | ESF 6 | 83,6 |

Nos ensaios de 3 a 8, observou-se que as esferas que passaram pelo processo de reticulação (ESF2, ESF4 e ESF6) foram mais eficientes. A remoção de cor utilizando essas esferas foi superior a 83,0% e as esferas não reticuladas promoveram remoção de cor de aproximadamente 46%. Este fator foi observado supostamente devido à melhor organização da molécula de quitosana causado pela ação reticulante do TPP, como pode-se observar na Figura 5, expondo de forma mais uniforme os grupos amino carregados positivamente responsáveis pela interação com o corante ácido adsorvido. Após a verificação de que as esferas com reticulação removeram a cor do efluente com maior eficiência, foi avaliado o tempo de adsorção.

A Figura 7 apresenta os resultados de remoção de cor em pH 4,0, temperatura igual a 25°C e tempo de adsorção de 15 horas e 9 horas. Pode-se verificar que para as esferas de quitosana e quitosana/carvão houve um aumento da remoção de aproximadamente de 8% e para as esferas de quitosana/poliamida não houve aumento significativo.

A variação da temperatura também foi um parâmetro estudado com as esferas reticuladas com TPP 1%. Os ensaios de adsorção foram feitos em temperaturas iguais a 25°C, 40°C e 60°C com a finalidade de avaliar a influência do aumento da temperatura na remoção da cor do efluente. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção.

O tempo de contato estipulado segue condizente como determinado por estudos da cinética química, e das temperaturas empregadas, as de 40°C foram as que

obtiveram melhores resultados. Já nas de 60°C, por ser uma temperatura mais elevada, pode ocasionar a solubilização da quitosana não sendo tão eficiente na remoção de cor.

Apesar de os resultados serem bastante próximos, à temperatura de 40°C se mostrou de forma ideal para aplicação da técnica de adsorção como mencionado na literatura. A combinação da quitosana com a poliamida e carvão vegetal também se mostram eficientes em relação à quitosana pura.

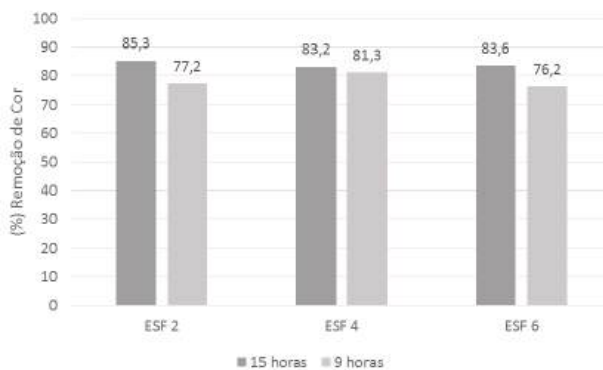


Figura 7. Remoção de cor utilizando as esferas de quitosana reticuladas com TPP1% (ESF2), quitosana/poliamida reticuladas com TPP1% (ESF4) e quitosana/carvão reticuladas com TPP1% (ESF6).

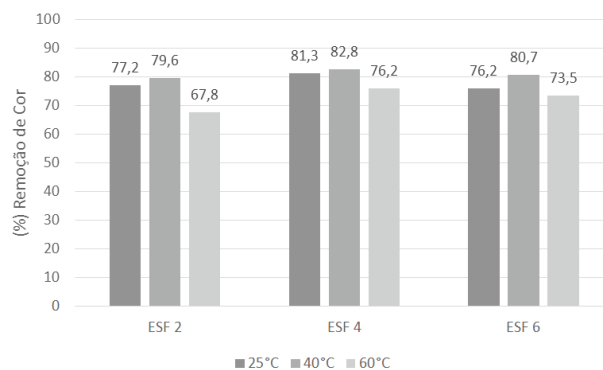


Figura 8. Resultado da remoção de cor com o aumento da temperatura utilizando as esferas de quitosana reticuladas com TPP1% (ESF2), quitosana/poliamida reticuladas com TPP1% (ESF4) e quitosana/carvão reticuladas com TPP1% (ESF6).

Conclusão

Dentre as amostras analisadas, as que obtiveram resultado mais satisfatório foram as esferas compostas por quitosana com adição de poliamida e reticuladas com TPP a 1%, em todas as condições de temperatura testadas. Portanto, comparando a eficiência de ambas, a que possui melhor resultado no tratamento do efluente é a analisada na temperatura de 40°C, em que se obteve a remoção de cor de 82,8% do efluente contendo o corante ácido Azul Telson BRL. Porém, a partir da análise dos resultados, o aumento da temperatura torna-se desnecessário para um aumento de 1,5% de diferença para a amostra de 25°C, concluindo que o dispêndio de energia não proporciona uma otimização significativa do resultado obtido sem aquecimento.

O trabalho apresentado procura sugerir questões de reaproveitamento, como a utilização de rebarbas de tecidos de poliamida; a utilização da carapaça dos crustáceos, que são recursos abundantes na indústria pesqueira e que em muitos casos são considerados poluentes, para a síntese da quitosana; reutilização dos banhos de tingimento pós tratamento de forma a diminuir o consumo de água e matéria-prima utilizados por esse processo; além de minimizar os impactos ambientais gerado pelo descarte errôneo desses.

Referências

- Barcellos, O. Ivonete; ANDREAUS, Jürgen; BORGES, K. Josélia. Blenda de Náilon-6,6/ Quitosana como Adsorvente de Corantes Ácidos para Reutilização das Soluções de Corantes Tratadas em Tingimentos de Poliamida. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* [online]. **2008**, vol.18, n.3, pp. 215-221. Departamento de Química, FURB.
- Battisti, A. Maria. Estudo da adsorção de corantes ácidos em blendas de poliamida-6,6/quitosana e reutilização das soluções em tingimentos de poliamida. *Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 2006*.
- Andrade, Sônia M. B.; Ladchumananandasivam, Rasiah. Biopolímero Quitina: Extração E Caracterização. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, São Paulo- SP.
- Kimura, Y. Irene. Remoção de Corantes Reativos Contendo Grupos Vinilsulfona e Triazina por Adsorção e Coagulação/Floculação com Quitosana. Tese do curso de Pós-Graduação em Química, UFSC. Florianópolis, SC. **2001**.
- Santos, André Luiz; Siqueira, Marcelo da Cruz. Processo de Hidratação em Poliamidas Injetadas- Trabalho de conclusão de Curso, São José dos Campos, **2011**.
- Santos, Renata Alves; Oliveira, José Ricardo Loiola. Minicurso Sobre Tingimento De Fibras De Poliamida E Poliéster: Uma Contribuição Para Formação Do Técnico Em Química- Trabalho de conclusão de curso, Barbacena- MG, 2014. Fernandes, C. Suellen; Vieira, C. Iolanda. Imobilização Da Lacase Em Micropartículas De Quitosana Obtidas Por Spray Drying E Usadas Na Construção De Biossensores. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 5, 1195-1201, **2009**.
- Laranjeira, Mauro C. M. e Fávère, Valfredo T. Quitosana: Biopolímero Funcional Com Potencial Industrial Biomédico. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 672-678, **2009**.
- Paciello, P. D. Igor; Hercules, A. Izabella; BOIA, B. Thais; Formiga, Washington. Estudo da destinação dos descartes de poliamida e serragem para fabricação de compósitos polifenólicos. Projeto final de curso, Senai Cetiqt, Rio de Janeiro.
- Guarati, C. I. Cláudia; Zanoni B. V. Maria. Corantes Têxteis. *Química Nova* [online]. **2000**, vol.23, n.1, pp.71-78. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP. Araraquara, SP.
- F. S. de O. Cruz, F. T. Vieira, A. B. dos Reis. Obtenção De Esferas De Quitosana Para Estudo Do Comportamento Em Águas Poluídas Artificialmente Com Metais Pesados. COBEQ, 12 a 22 de outubro de **2014**, Florianópolis/SC.
- Rejane Celi Goy; ODILIO B.G. Assis; SÉRGIO P. Campana- Filho. Produção de Esferas de Quitosana. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, São Paulo, n° 33, Julho/ Dezembro **2004**.
- Costa Jr, S. Ezequiel; MANSUR, Herman Sander. Preparação E Caracterização De Blendas De Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente Com Glutaraldeído Para Aplicação Em Engenharia De Tecido. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1460-1466, **2008**
- Felipe, O. Lorena; RABELLO A., Lucas; SANTOS, Igor José B. Quitosana: da Química Básica à Bioengenharia. *Quim. Nova esc. – São Paulo-SP, BR*. Vol. 39, N° 4, p. 312-320, NOVEMBRO **2017**.
- Silva, F. Divânia; LUNA, B. Carlos. Blendas Poliméricas: Conceitos, Obtenção E aplicações. *Revista de Engenharia e Tecnologia*. Vol. 8, No. 1, Abr/**2016**.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (**1992**). New York APHA AWWA WPCF.
- Lima, Cristina Federicci. Potenciais aplicações da quitosana nas áreas de biotecnologia, agroindústria e farmacêutica. Monografia de conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. **2015**.

17. Beppu, Marisa M.; Arruda, Eduardo J. e Santana, Cesar C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez - **99**.
18. Maria Batista Chagas, P.; Esteves Nogueira, G. (USP) e Ariel Torres, J. Caracterização Das Esferas De Quitosana. 53º Congresso Brasileiro de Química no Rio de Janeiro/RJ, de 14 a 18 de outubro de **2013**.
19. Porto, Ledilege C.; Cristiano Cláudia M. Z. e Soldi, Valdir. Efeito Do Processo De Reticulação Em Filmes Formados Por Gelatina E Poli(Acrilamida-co- Ácido Acrílico) Com Potencial Aplicação Em Embalagens. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. 7 a 11 de outubro de **2007**, Campina Grande/PB.
20. Gonçalves, Vanessa Lima; Laranjeira, Mauro C. M.; Fávere, Valfredo, Drago, Valderes. Liberação De Ferro (III) De Microesferas Reticuladas De Quitosana. Visão Acadêmica, Curitiba, v.6, n.1, Jan. - Jul./**2005**.

Layla F. A. Freire*, Washington J. F. Formiga, Mônica G. Lagden, Aline S. de Luna; Fernanda de L. Alves; Marcelo de A. Corrêa & Marcos A. G. dos Santos

Coordenação da Escola Técnica, Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil, Rua Magalhães Castro, 174, Riachuelo, Rio de Janeiro – RJ, 200961-020.

*E-mail: lfreire@cetiqt.senai.br

Uma Breve História da Engenharia Química

Alberto V. da Silva, Claudia G. D. de Abreu, Josie C. Barbosa,
Marta C. Picardo & Ronaldo L. de Souza

No século XIX, a abordagem dos químicos em relação à produção química era semelhante à construção de um mecanismo, um processo de cada vez, separadamente e individualmente, como se cada processo fosse incompatível com todos os outros. A criação da engenharia química introduziu princípios científicos que tornaram possível generalizar práticas e racionalizar os processos de produção, levando ao desenvolvimento da indústria química.

Palavras chave: *história; engenharia química; indústria química.*

In the nineteenth century, the chemists' approach to chemical production was similar to building a mechanism, one process at a time, separately and individually, as if each process were incompatible with all others. The creation of chemical engineering introduced scientific principles that made it possible to generalize practices and rationalize production processes, leading to the development of the chemical industry.

Keywords: *history; chemical engineering; chemical industry.*

Introdução

Desde o final do século XX, a engenharia se desdobrou em muitas ramificações, cada uma com um tipo distinto de tecnologia: civil, mecânica, química, elétrica, aeronáutica e aeroespacial, da computação, de produção, e outras tantas. As engenharias civil e mecânica são dois ramos dos mais antigos e têm suas raízes nas tarefas práticas. Já os ramos mais recentes encontram-se alinhados com a evolução da ciência e tecnologia.

Estudiosos interessados em modelagem cultural da tecnologia costumam especular sobre a existência de uma relação entre uma corrente filosófica em uma dada época e local com o nascimento de um ramo de engenharia ou de um tipo de instituição científica. Assim, é possível supor a existência das seguintes associações ocorridas no século XIX:

Tabela 1. Associações Ocorridas no Século XIX.

| Corrente filosófica | Ramo / Instituição |
|-----------------------|--|
| Racionalismo francês | Engenharia civil (orientação matematizada); universidades com perfil técnico |
| Empirismo britânico | Engenharia mecânica (orientada para a experimentação), sociedades profissionais |
| Idealismo alemão | Engenharia de materiais, escolas de pós-graduação; laboratórios de pesquisa básica e pesquisa industrial |
| Pragmatismo americano | Engenharia química; indústrias |

Para investigar sistematicamente processos industriais de produção química, a engenharia química é única na integração da química com a física. Também o é na investigação da biologia molecular, pois integra a bioquímica com a genética. A engenharia química está bem preparada para os desafios do século XXI, em parte porque, desde o início, adotou-se o espírito aberto da ciência e encontra-se pronta a saltar sobre conhecimentos estratégicos para torná-los produtivos: biotecnologia e nanotecnologia. (HALL, 1962; TATON, 1966)^{1,2}

O NASCIMENTO DA ENGENHARIA QUÍMICA

Os historiadores geralmente concordam que a engenharia química foi desenvolvida pelos americanos no início do século XX. Àquela época, a química orgânica já tinha quase um século e a química inorgânica era ainda mais antiga, pois se desenvolveu a partir do trabalho pioneiro, na década de 1780, de Antoine Lavoisier. Pequenas fábricas de produtos químicos inorgânicos eram muito comuns e, apesar de os produtos químicos orgânicos serem mais difíceis de se manipular e conservar, as indústrias que os utilizavam para fazer corantes e produtos farmacêuticos, encontravam-se relativamente avançadas.

A lucrativa indústria de produtos químicos orgânicos era dominada pela Alemanha. Suas empresas de corantes, as primeiras a perceber a importância de manter uma vantagem tecnológica, estabeleceram os primeiros laboratórios de pesquisa industrial do mundo, cooperando estreitamente com equipes de escolas de pós-graduação, outra instituição pioneira dos alemães. Juntos, eles fizeram da Alemanha a líder mundial em pesquisa de química, atraindo estudantes e profissionais de muitos outros países. (FURTER, 1980)³

Os três americanos que são considerados fundadores da engenharia química, William Hultz Walker, Warren Kendall Lewis e Arthur Dehon Little, estudaram na Alemanha. Assim que chegaram aos EUA, os americanos souberam que os alemães desenvolveram e industrializaram um processo para sintetizar amônia e produzir fertilizantes sintéticos comercialmente. Tal processo, denominado Haber-Bosch, foi vencedor de dois prêmios Nobel e é, até hoje, reconhecido como uma das maiores conquistas da engenharia química, apesar de não ter sido desenvolvido por engenheiros químicos: Fritz Haber era químico e Carl Bosch era engenheiro mecânico.

Há de se perguntar os motivos pelos quais os alemães não desenvolveram engenharia química já que, claramente, eles tinham cientistas competentes para isso. Os americanos certamente distinguiram as limitações alemãs e criaram as condições necessárias para a implantação da Engenharia Química nos EUA. Para entender estas questões, faz-se necessário examinar as estruturas industriais nos dois países, bem como os conteúdos técnicos da própria engenharia química. (WEBER, 1980)⁴

PRODUTOS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO

A fim de compreender os propósitos da engenharia química, deve-se distinguir o produto do processo de sua produção. Então, fica claro que um automóvel é um produto e sua produção em massa é um processo. Os consumidores que entram em contato apenas com produtos, raramente pensam em processos de produção. Porém, se os processos não forem eficientes, não é possível oferecer variedades do mesmo produto a preços acessíveis.

Produto e processo requerem engenharia, mas tipos diferentes de engenharia. Alunos em aulas de química agitam um tubo de ensaio ou agitam um béquer sobre uma chama para acelerar uma reação química. Plantas industriais simplesmente não podem agitar ou mexer um tanque de reagentes químicos de mil litros em um forno, não porque seja muito pesado, mas porque pode vir a ser letal. Assim, ampliar uma reação química do tubo de ensaio ao nível industrial requer muito conhecimento e esforço. Isso foi evidente no processo Haber-Bosch. O método de Haber para sintetizar amônia exigiu temperaturas de até 500 °C e pressões de até 1.000 atm. Como essa alta pressão e temperatura eram enormemente difíceis de alcançar em escala industrial, sua invenção poderia ter permanecido como uma curiosidade de laboratório. Felizmente, a BASF, armada com a primeira instalação industrial de P&D do mundo, investiu pesadamente no desenvolvimento de processos de grande escala. Foi nos processos de produção que a engenharia química encontrou seu nicho. (DUVALL & JOHNSTON, 2000)⁵

Cabe entender o motivo pelo qual os alemães deixaram para os americanos a criação da engenharia química.

PRODUTOS SOFISTICADOS E PESQUISA CIENTÍFICA

Os produtos químicos se apresentam em grande variedade, sendo usados em processos de fabricação como, por exemplo, agentes branqueadores nas indústrias têxtil e de papel. Em geral são divididos em duas classes: produtos químicos finos, como corantes e drogas, que são consumidos em quantidades menores e substâncias químicas pesadas, como ácido ou refrigerante, que são consumidas pela indústria em larga escala. (ASHTON, 1948)⁶

A indústria alemã era especializada principalmente em química fina. Esses produtos de alta tecnologia e alto valor exigiam uma química sofisticada para projetar e pessoal técnico para o mercado. A sintetização de novos corantes exigia química avançada e ampla pesquisa científica. As empresas de corantes estavam interessadas em fazer corantes para todas as cores do arco-íris visando desenvolver novas técnicas de marketing que ajudassem seus clientes a usar esses corantes sofisticados em tecidos da moda. Entretanto, como eles não tinham interesse em melhorar a eficiência dos processos de produção, milhares de corantes diferentes eram produzidos em pequena escala, tipicamente cem toneladas ou mais. Para essas quantidades, a produção era manejada por equipes de químicos e engenheiros mecânicos e o pequeno desperdício era facilmente absorvido na margem de lucro dos produtos de alto valor.

Quando viram oportunidades para novos produtos com demandas de larga escala, os alemães puderam mobilizar sua capacidade técnica em projetos especiais para desenvolver processos de produção, os quais eram mantidos fechados (proprietários) como o processo Haber-Bosch de amônia sintética e fertilizantes. Porém, casos como este, eram bastante singulares. Para o seu negócio principal de produtos químicos finos, os alemães não viram a necessidade de desenvolver um estudo dedicado a processos eficientes de produção em larga escala. (VALENTIN, 1940)⁷

PRODUÇÕES DE LARGA ESCALA E A CIÊNCIA DA ENGENHARIA

A indústria americana produzia, principalmente, produtos químicos pesados. Essas commodities de baixa tecnologia e baixo valor exigiam pouca ou nenhuma ciência para projetar e eram produzidos em grandes quantidades. Para se ter uma ideia, os Estados Unidos produziram mais de dois milhões de toneladas de ácido sulfúrico em 1913 e suas margens de lucro eram tão pequenas que qualquer desperdício se tornava crítico. Esse volume de produção demandou características industriais que exigiam a criação de processos de produção eficientes, não apenas para esta ou aquela planta ou produto, mas para toda a indústria. Essa

tarefa foi atendida pelos acadêmicos Walker, Lewis e Little que elaboraram uma engenharia baseada em abordagens científicas. (American Chemical Society)⁸

A indústria química pesada já existia há mais de um século, durante o qual os processos industriais foram desenvolvidos principalmente por experimentação, ou seja, tentativa e erro. A química industrial constituía um ramo distinto da química. Seus livros didáticos eram como livros de receitas que ofereciam roteiros nos quais as técnicas eram descritas, e os equipamentos eram listados para cada processo separadamente. Os procedimentos de um processo eram tidos como únicos e não aplicável a outros processos. Tedioso e repetitivo, a falta de princípios gerais dificultou a adaptação dos procedimentos. O conhecimento adquirido nas práticas industriais foi trancado em processos específicos e novos processos eram desenvolvidos empiricamente. Como a roda precisava ser inventada a cada processo, a tecnologia progrediu lentamente. (ASHTON, 1948)⁶

Descontentes com um roteiro extenso de processos industriais individualizados, Walker, Lewis e Little, do MIT, examinaram muitos processos químicos existentes e obtiveram leis gerais. Eles entenderam que no cerne do processamento químico industrial estavam as reações químicas que eram acompanhadas por mecanismos físicos, regidos pela termodinâmica e dinâmica dos fluidos. Ao serem implementados corretamente, estes princípios garantiriam os resultados desejados. Apesar dos mecanismos químicos e físicos interagirem de maneira complexa, eles exibiam certos padrões que os engenheiros químicos pioneiros se propuseram a analisar e obter uma expressão geral. Um processo genérico engloba a preparação de matérias-primas, reação química sob condições controladas, separação de produtos, subprodutos de reciclagem e descarte de resíduos. Cada estágio envolve certos “conjuntos básicos” de operação chamados de “operações unitárias” como, por exemplo, emulsificação, filtração e destilação. Como estas mesmas operações unitárias ocorriam em muitos processos, Walker, Lewis e Little foram pioneiros em introduzir uma estrutura conceitual geral para pensar sobre os processos químicos, delineando suas operações gerais. (DUVALL and JOHNSTON, 2000)⁵

O resultado da metodologia científica empregada pelos engenheiros do MIT foi a criação de um novo ramo da engenharia, a engenharia química. À medida que a ciência se desenvolveu ao longo das décadas, os engenheiros químicos buscaram entender os mecanismos subjacentes por meio de teorias matemáticas que tornassem possível calcular e prever o desempenho de plantas de processamento, sem a necessidade de uma experimentação dispendiosa. Essa ciência da engenharia química conferiu grandes vantagens econômicas. Plantas e matérias-primas eram responsáveis por um percentual maior de custos nas indústrias químicas do que em outras manufaturas, em que os custos de mão-de-obra eram mais altos. Os custos de capital, em grande parte no financiamento, são especialmente altos para produções de larga escala, podendo consumir até metade da receita do produto. Os altos custos de capital valorizaram a capacidade de entender os princípios operacionais no estágio de planejamento e projeto. Assim, ajustar e modificar plantas caras, que atrasavam a operação e aumentavam os custos financeiros, eram e são fundamentais. (BOWDEN, 1997)³

Comparamos as indústrias americanas e alemãs, mas a indústria britânica era semelhante à americana. Então, quais os motivos que levaram a Engenharia Química a ser desenvolvida na América? Provavelmente, as atitudes acadêmicas e governamentais da Grã-Bretanha desempenharam um papel relevante nessa questão. As grandes universidades britânicas do eixo Oxbridge não valorizavam nem demonstravam entusiasmo em fornecer educação técnica, em função do forte preconceito da aristocracia inglesa em relação à entrada de discentes provenientes da burguesia inglesa. Tal postura é frequentemente citada como uma razão para o relativo declínio tecnológico e econômico da Grã-Bretanha em final do século XIX. Em comparação, a atmosfera na América era mais pragmática. Apesar de algumas universidades compartilharem do “esnobismo britânico”, estas foram submetidas à uma forte pressão competitiva em 1862 pelo ato educacional denominado Morrill Land Grant College Act que forneceu terras do governo às faculdades que oferecessem cursos de “artes agrícolas e mecânicas”. Entre as várias universidades que atenderam ao Ato, encontra-

se a instituição Massachusetts Institute of Technology, que recebeu um grande incentivo financeiro, tornando-se extremamente competitiva. (WEBER, 1980)⁴

Considerações Finais

O conhecimento a ser desenvolvido nos conteúdos de um curso de engenharia química envolve a estrutura dos fenômenos naturais que a engenharia química utiliza e a estrutura das necessidades industriais e sociais as quais ela serve. A engenharia alemã sempre foi de excelência, porém seus engenheiros mecânicos eram treinados mantendo sua expertise restrita a si próprios. Suas competências e habilidades não foram sistematicamente desenvolvidas e a tecnologia por eles desenvolvida era de propriedade da corporação. Era um conhecimento “localizado” e não adequado para globalização.

Nos Estados Unidos, a engenharia química foi desenvolvida por professores universitários voltados para a educação. Seu conhecimento foi sistematicamente apresentado para estudantes que poderiam sair para trabalhar em qualquer lugar. Era uma ciência aberta à generalização e adaptação. (SPITZ, 1980)⁹

Armados com conhecimento científico, os engenheiros químicos americanos foram capazes de desenvolver, rapidamente, processos para novas reações químicas. Um triunfo foi a produção da penicilina durante a Primeira Guerra Mundial, na qual os processos foram estendidos da química para a bioquímica. Outro foi o desenvolvimento para a refinaria de petróleo de craqueamento catalítico em leito fluidizado a partir do processo Houdry. O MIT colaborou de perto com a *Standard Oil* de Nova Jersey para desenvolver o processo, instruiu estudantes em locais industriais e avançou princípios de engenharia química simultaneamente enquanto construía a planta piloto. (MOSELEY, 1984)¹⁰

Processos químicos específicos podem ser mantidos proprietários pelas empresas, mas princípios gerais não podem. Os engenheiros formaram firmas de consultoria, muitas das quais possuíam seu próprio departamento de

P&D. Essas empresas assumiram o desenvolvimento, construção e até mesmo treinamento de pessoal referente ao projeto. Essa era uma estrutura industrial nova, resultando em uma indústria petroquímica altamente aberta e competitiva. Os hidrocarbonetos contidos no petróleo bruto são matéria-prima para muitos produtos químicos orgânicos. Hoje, a maioria dos plásticos, resinas, fibras sintéticas, amônia, metanol e produtos químicos orgânicos são fabricados com petróleo ou gás natural como matéria-prima. Eles são chamados petroquímicos e existem milhares deles. A fabricação de cada um deles requer um processo diferente, e a disponibilidade da ciência da engenharia química desempenhou um papel crucial na proliferação quase instantânea da indústria petroquímica após a Segunda Guerra Mundial¹⁰⁻¹².

Referências

1. American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. The Houdry Process for Catalytic Cracking. Acesso em 27 de julho de 2018: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/houdry.html>
2. Ashton, T. S. The Industrial Revolution, 1760-1880, London, 1948.
3. Bowden, M. E. Chemical achievers: the human face of the chemical sciences. Philadelphia, PA: Chemical Heritage Foundation, 1997.
4. Duvall, C. and JOHNSTON, S. F. Scaling Up: The Institution of Chemical Engineers and the Rise of a New Profession, Kluwer Academic. Dordrecht, Netherlands, 2000.
5. Furter W. F. A Century of Chemical Engineering, Plenum Press. NY & London, 1980.
6. Hall, A.R. The Scientific Revolution, 1500-1800, Boston, 1962.
7. Moseley, Charles G. Eugene Houdry, Catalytic Cracking, and World War II Aviation Gasoline. Journal of Chemical Education, 61, 1984.
8. Servos, John W. Physical chemistry from Ostwald to Pauling: the making of a science in America. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1990.
9. Spitz, Peter H. Petrochemicals: The Rise of an Industry. New York: John Wiley & Sons, 1988.
10. Taton, R. A General History of the Sciences, New York, 1966.
11. Valentin, V. 1848: Chapters of German History, New York, 1940.
12. Weber H.C. The Improbable Achievement: Chemical Engineering at MIT, MIT, Cambridge, MA, 1980.

Alberto V. da Silva, Claudia G. D. de
Abreu, Josie C. Barbosa, Marta C.
Picardo* & Ronaldo L. Souza

SENAI CETIQT. Centro de Tecnologia Rua Magalhães
Castro 174 – Riachuelo. CEP: 20961-020 - Rio de
Janeiro - RJ

*E-mail: mcpicardo@cetiqt.senai.br

Avaliação dos Impactos da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos Pós-Consumo

Luiz Carlos F. N. de Assumpção, Michelle Reich, Mônica Regina C. M. Calderari & Tanise M. Flores

Nesse trabalho, foram levantados estudos relacionados à avaliação dos impactos da pirólise de resíduo plástico pós-consumo, com ênfase nos resíduos de polipropileno. A pirólise de resíduos plásticos é uma rota que vem sendo estudada nos últimos anos, uma vez que minimiza o impacto ambiental causado pela disposição do plástico de maneira inadequada, evita seu acúmulo em lixões e permite um melhor aproveitamento de um recurso natural não-renovável, o petróleo, matéria-prima importante para a geração de energia e obtenção de produtos químicos. No entanto, durante o processo, há a geração de gases e resíduo sólido que devem ser avaliados quanto à composição e aos impactos. As emissões exaustas do sistema, que contêm os produtos leves, podem ser de grande interesse para a indústria química e petroquímica. Os resíduos sólidos podem ser estudados com o objetivo de avaliar o teor de carbono presente, avaliando o ganho ambiental do processo.

Palavras-chave: *pirólise; resíduos sólidos; plásticos.*

In this project, studies were carried out to evaluate the impact of post-consumer plastic waste pyrolysis, with emphasis on polypropylene (PP). The pyrolysis of plastic waste is a route that has been studied in recent years, since it minimizes the environmental impact caused by inadequately disposed plastic, prevents its accumulation in dumps and allows a better use of a natural non-renewable resource, the oil, important raw material for the generation of energy and obtaining of chemical products. However, during the process there is the generation of gases and solid waste, which will be evaluated in this work regarding composition and impacts. Exhausted emissions from the system, which contain light products, may be of great interest to the chemical and petrochemical industry. Solid waste can be studied with the objective of evaluating the present carbon content, evaluating the environmental gain of the process.

Keywords: *pyrolysis; solid waste; plastics.*

Introdução

É possível verificar que o desenvolvimento das nações modernas tem ocorrido em detrimento da conservação ambiental. A atividade predatória do homem, quer seja pelo consumo expressivo de recursos naturais, quer seja pela disposição inadequada de milhões de toneladas de resíduos, vem contribuindo significativamente para o agravamento deste cenário.

Ao longo dos anos, o consumo e a demanda dos produtos plásticos têm aumentado muito no mundo. Seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores, e com os mais diversos requisitos de especificação (transparência, dureza, etc.) popularizaram esse material. Por estes motivos, diversos produtos foram gradativamente substituídos pelos plásticos, como, por exemplo, vidro, metais e papelão. Como consequência, são geradas toneladas de resíduos plásticos que, em grande parte, são enviadas para disposição em aterros sanitários ou, até mesmo, lixões.

As reduzidas taxas de degradabilidade dos plásticos pós-consumo no ambiente tornam disposição final difícil, já que ocupam um considerável espaço, diminuindo o tempo de vida de aterros e lixões e agravando o problema da saúde pública nos centros urbanos. Além disso, os elevados potenciais energético e químico contido nesses materiais favorecem o seu reaproveitamento por meio da reciclagem. O tipo de reciclagem a ser escolhido depende de muitos fatores como, por exemplo, o tipo, a composição e disponibilidade do resíduo a ser tratado, do produto final que se deseja, do impacto ambiental e social do processo de reciclagem e da sustentabilidade do processo.

Outro ponto importante é que os plásticos são obtidos a partir do petróleo, matéria-prima não renovável e finita. Apesar das recentes descobertas de novos campos de petróleo, em sua grande maioria associados a campos de gás natural, estima-se que essas descobertas tendem a diminuir ao longo dos anos.

A questão ambiental é outro ponto importante. Os impactos ambientais dos processos e produtos são cada vez

mais alvos de estudos e questionamentos. Atrélado a isso, temos cada vez mais normas e legislações que norteiam essas discussões.

Nesse ínterim, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecida pela Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010, representou um marco regulatório na área de Resíduos Sólidos. A lei trouxe à tona a distinção entre resíduo (o que pode ser reaproveitado ou reciclado) e rejeito (o que não é passível de reaproveitamento), além de se referir a todo tipo de resíduo (doméstico, industrial, da construção civil, eletroeletrônico, da área de saúde, dentre outros).

O Decreto 7.404 de 23 de dezembro de 2010 regulamentou a PNRS e criou o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, ferramentas importantes nesse processo.

Existem diversas técnicas de tratamento e disposição de resíduos sólidos. E dentre essas técnicas, pode-se destacar a pirólise. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a tecnologia de pirólise de resíduos sólidos, com foco nas frações geradas ao final, com destaque para a fração líquida. Será avaliada também a co-pirólise do resíduo plástico com gásóleo, com foco na otimização da geração de compostos de interesse para a indústria química e petroquímica.

POLÍMEROS (PLÁSTICOS)

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente, de produtos alimentícios, utensílios domésticos e eletrodomésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores, e com os mais diversos requisitos de especificação (transparência, dureza, etc.)¹⁻¹².

Na verdade, esses plásticos são macromoléculas sintéticas, ou seja, produzidas pelo homem, chamadas de polímeros (do grego: poli - muitas, mero - partes). Os polímeros são macromoléculas, geralmente de origem

orgânica, constituídas pela união de moléculas de baixo peso molecular, denominadas monômeros, através de reações químicas. São caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares.

Os polímeros podem ser definidos quimicamente como sendo moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 1.000 a 1.000.000. Possuem unidades químicas (meros) unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia.

Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloroeto de vinila) (PVC), o poliestireno (PS), o poliéster, o nylon, o teflon®, entre outros. Os polímeros são classificados como termoplásticos, termorrígidos, borrachas e fibras (SPINACÉ et al., 2005)².

O termo plástico vem do grego, *plastikus*, que significa material adequado à moldagem. Os plásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento”, tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (MANO & MENDES, 1999)³.

Os termoplásticos são plásticos que não sofrem alterações em sua estrutura química durante o aquecimento e que após o resfriamento podem ser novamente moldados. Exemplos: PP, polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), PET, PS, PVC, etc. Como características, apresentam baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo. Logo, apresentam uma larga faixa de aplicações.

Os termorrígidos são aqueles que uma vez moldados não podem ser fundidos e remoldados novamente, portanto não são recicláveis mecanicamente. Exemplos: baquelite, poliuretanos (PU) e poli(acetato de vinila-co-etileno) (EVA), poliésteres, resinas fenólicas, etc.

Os plásticos são considerados substratos inertes, com índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microrganismos. A maioria dos polímeros orgânicos não

estabilizados é degradada sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. A investigação da degradação foto-oxidativa é um dos principais elementos que subsidiam o desenvolvimento do produto e sua expectativa de vida útil.

Durante o processo degradativo, ocorrem mudanças físicas e químicas do polímero que levam à descoloração, ao fissuramento, à perda de brilho e à queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia, que podem originar substâncias não inócuas, de prolongada persistência e de restrito controle ambiental. Em alguns casos, durante o processo de degradação, podem ocorrer reticulações (DOS SANTOS et al., 2006)⁴.

A não degradabilidade no ambiente de materiais plásticos pós-consumo tem sido um dos fatores em que ambientalistas têm centrado suas campanhas. Isso ocorre em detrimento das vantagens e dos avanços obtidos com a utilização de resinas plásticas para o desenvolvimento da sociedade, principalmente no que diz respeito à indústria de alimentos.

Para aumentar os índices de degradação no meio ambiente, várias propostas têm sido estudadas, com crescente aplicabilidade econômica, entre as quais: (a) a incorporação de elementos na estrutura da embalagem que promovam processos de fotodegradação (fotossensibilizadores, sais metálicos, nitrocompostos, quinonas, benzofenóis, entre outros); (b) o estudo da utilização de estruturas poliméricas (poliamidas, poliésteres, poliuretanos) que contenham grupos hidrofílicos na sua composição, predispondo-as à degradação pela ação da umidade do ambiente; (c) o desenvolvimento de materiais mistos de embalagem à base de polímeros sintéticos com amidos modificados, ou com outros polímeros que apresentem suscetibilidade natural para o ataque de microrganismos no ambiente⁵⁻²².

Uma fatia relativamente pequena dos resíduos plásticos é aproveitada atualmente para a reciclagem, o que é um desperdício do ponto de vista econômico. Os plásticos têm elevado potencial energético e químico, que pode ser aproveitado por meio de sua reciclagem, seja energética, mecânica ou química.

A reciclagem mecânica (ou física), mais empregada no Brasil, consiste na conversão dos descartes plásticos pós-

consumo (inclusive industriais) em grânulos que podem ser novamente reutilizados na produção de artefatos, considerando alguma perda das suas propriedades. De maneira geral, faz-se um tratamento do resíduo para que seja fundido e incorporado à matéria-prima. No entanto, o resíduo quando é reciclado desta forma confere pior qualidade à mistura, sendo limitado o teor de resíduo que se pode adicionar.

A reciclagem química reprocessa plásticos, via degradação térmica e/ou catalítica, convertendo-os em petroquímicos básicos e/ou frações combustíveis, que podem ser reutilizadas como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas. A outra possibilidade é a reciclagem energética, que consiste na recuperação do alto conteúdo energético contido nos plásticos através de processos térmicos. De maneira geral, ocorre a queima de um blend de diversos resíduos com aproveitamento do calor gerado na produção de vapor e geração de energia elétrica.

Quantificando a importância desse produto no mundo, estima-se que a produção total de resinas termoplásticas hoje seja de aproximadamente 250 milhões de toneladas. Atualmente, a China responde por 24,8% de toda a produção mundial de resinas termoplásticas, posição de destaque conquistada a partir da adoção de uma estratégia de industrialização com enfoque exportador. Tal liderança, em termos de volume de produção, é seguida de perto pela Europa (União Europeia, Suíça e Noruega), que representa 20,0% de toda a produção mundial e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México), com 19,4%.

A participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas, de 6,5 milhões de toneladas representa 2,7% da produção mundial, sendo a mais significativa da América Latina. O consumo per capita brasileiro de plástico gira em torno de 35 kg/hab, similar à média do consumo per capita no mundo, porém bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo per capita próximo a 100kg/hab²³⁻³⁰.

O polietileno de alta densidade (PEAD) aparece como um dos polímeros de maior produção no Brasil. Em 2012, a capacidade de produção girava em torno

de 2 milhões de t/a. O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, boias para raia de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que, pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, em que são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, além de frascos e bombonas de 1 a 60 litros, em que são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças m que é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem. Algumas indústrias brasileiras já estão explorando um novo nicho do mercado, um tipo (grade) específico de polietileno de alta densidade para moldagem por sopro de tanques de combustível e outro para "containeres" de mil litros.

Devido à elevada resistência química, o PEAD é muito utilizado em embalagens de produtos da indústria do petróleo, para armazenamento de diferentes tipos de óleos. Segundo a Norma Brasileira de classificação de resíduos sólidos ABNT 10.004, após o uso, estas embalagens contaminadas com óleos são consideradas resíduos perigosos e devem ter uma destinação ambientalmente adequada por que causam danos ao meio ambiente e a saúde pública.

Atualmente, uma pequena parte destas embalagens, principalmente aquelas geradas nos postos de gasolina do Município do Rio de Janeiro, é recolhida e destinada à reciclagem mecânica. Entretanto, um dos maiores gargalos para o sucesso deste processo é a necessidade da lavagem das embalagens antes do processo de reciclagem do polímero propriamente dito (extrusão). Esta pré-lavagem utiliza detergente para remoção total do óleo, gerando um efluente (emulsão água e óleo) de difícil tratamento por não ser separada facilmente em um separador água-óleo. A outra parte (a maior) é destinada de maneira inadequada, principalmente, nos pequenos municípios fluminenses.

A pirólise é especialmente adequada para a reciclagem de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contrariamente à reciclagem física ou mecânica, não exige a presença de um único tipo de plástico e permite a existência de contaminantes ao contrário da reciclagem física, constituindo este aspecto a principal vantagem da pirólise.

PIRÓLISE

A pirólise, também conhecida como “termólise”, é um processo de decomposição química e térmica no qual são produzidas moléculas menores que aquelas presentes originalmente na carga. O termo pirólise vem do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento). Na maioria dos processos, é realizada na ausência de ar por razões de segurança, qualidade dos produtos e rendimento.

As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos somente foram desenvolvidas, em 1926, na Alemanha, por F. Winkler. Os Estados Unidos iniciaram em 1929 as pesquisas com reatores pirolíticos. Durante o desenvolvimento de um protótipo para carbonização de carvão, foram introduzidos no reator resíduos de pneus e com isso obteve-se gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos.

A utilização do processo como fonte de energia foi alcançada pelos alemães ao final da Segunda Guerra Mundial. A partir dos estudos de Winkler, foram obtidos gases combustíveis como o metano e o isobutano a partir do lixo.

Em 1967, E. R. Kaises & S. B. Friedman publicaram resultados de suas pesquisas com reatores pirolíticos, utilizando exclusivamente lixo urbano. Os autores demonstraram que a pirólise de lixo urbano pode ser um processo energeticamente autossustentável, não necessitando de energia externa. Eles verificaram que os produtos da pirólise se constituíam, basicamente, de carvão (char), podendo ser comparável ao carvão semiantracito de origem mineral de baixo poder calorífico, entre 2.500 e 3.500 kcal/kg.

Após 1973, com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, com o objetivo de recuperar energia através da decomposição térmica dos resíduos em atmosfera controlada. Entretanto, apesar dos esforços empreendidos, muitas eram as dificuldades encontradas para a adoção do processo em escala comercial.

Por volta da década de 80, nos Estados Unidos, a pirólise saiu do campo da pesquisa para a construção de protótipos com o objetivo principal de converter o lixo com reaproveitamento energético, gerando subprodutos líquidos ou gasosos facilmente transportáveis e estocáveis.

Um dos primeiros sistemas de destinação final de resíduos sólidos urbanos foi instalado na década de 80, no município de Baltimore, em Maryland. A instalação, denominada Monsanto-Langard e patrocinada pela EPA, tinha capacidade de 970 t/d. Nessa instalação, foram verificados, na época, problemas relativos à operação do forno de pirólise e ao atendimento de padrões de emissões americano.

Com o avanço da tecnologia, a técnica de pirólise vem se tornando um instrumento de grande utilidade para a redução dos impactos ambientais causados pela disposição inadequada de resíduos e melhor aproveitamento do potencial energético contido nesses materiais. Atualmente, vários países desenvolvidos vêm empregando o processo pirolítico, tendo como principal objetivo a obtenção de produtos líquidos de elevado poder calorífico, sendo considerado uma excelente fonte alternativa de energia.

Existem vários exemplos de sistemas pirolíticos em operação com diferentes tipos de tecnologias aplicadas para a retirada de produtos do processo. A transformação dos

resíduos em subprodutos ocorre gradualmente à medida que os resíduos sólidos passam pelas diversas zonas de calor que constituem o reator pirolítico. Estados Unidos, Japão e China são os países que mais têm investido em pesquisa na área de pirólise, destacando-se a China em número de patentes depositadas

De um modo geral, um sistema pirolítico possui três zonas específicas, a saber:

- zona de secagem, onde os resíduos que irão alimentar o reator passam por duas etapas, a pré-secagem e a secagem propriamente dita. Nesta zona, a temperatura é mantida na faixa de 100° a 150° C pelos gases provenientes da zona de pirólise que são reaproveitados no sistema;
- zona de pirólise, onde ocorrem a volatilização, a oxidação e a fusão. As temperaturas variam de 150° a temperaturas acima de 400° C, podendo chegar até 1600° C (dependendo dos produtos de interesse) de onde são coletados os produtos (álcoois, óleo combustível, alcatrão, gases etc.); e
- zona de resfriamento, onde os resíduos gerados pelo processo são coletados no final do processo (char, cinzas e escória).

A pirólise pode ser classificada em sistemas de alta temperatura e sistemas convencionais (baixa temperatura), em função das características dos processos.

Estudos de Romeiro e colaboradores (2006)³¹ citam a conversão química de biomassas e lodos em carvão e óleo combustível a baixas temperaturas (entre 320°C e 450°C) (CBT, 2006). Esse processo foi originalmente desenvolvido na Alemanha pelo grupo do Professor Ernst Bayer, nos anos 80, sendo patenteado com o nome de Low Temperature Conversion (LTC). O objetivo do processo é utilizar matérias-primas de baixo valor comercial – resíduos industriais – e elevada problemática de deposição em aterros, para produzir frações com alto valor comercial agregado a sua intrínseca capacidade energética.

Os sistemas convencionais podem ainda ser divididos em duas categorias: os destinados a produzir combustíveis gasosos e os de produção de combustíveis líquidos. A

pirólise a baixas temperaturas promove predominantemente a despolimerização dos plásticos, isto é, o rompimento das cadeias poliméricas. Processos de pirólise rápida (flash ou flash pyrolysis) ocorrem em reator que opera a elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto de resíduos quanto de produtos voláteis formados, visando minimizar as reações secundárias.

Os principais produtos do processo de pirólise são:

- gases, constituídos principalmente de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, hidrocarbonetos leves e outros;
- líquidos, constituídos basicamente de hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos;
- resíduos sólidos, constituídos por carbono quase puro (char) e vidro, metais e outros materiais inertes (escórias).

Fatores como tipo de resíduos, tamanho das partículas submetidas ao processo, tipo de reator, temperatura e velocidade de variação da temperatura, cinética do processo, umidade presente nos resíduos, dentre outros, têm sido estudados como fatores que influenciam no processo pirolítico e nos subprodutos obtidos pelo tratamento.

Os resíduos sólidos urbanos podem ter mais de 90% de seu peso convertido em resíduo de carbono puro (char), observando-se a conversão de 80% em peso para o plástico e 65% para o resíduo industrial. Além disso, o produto obtido pela conversão pode ser reaproveitado energeticamente. Muitos equipamentos de pirólise têm sido usados industrialmente para a produção de carvão de madeira, coque a partir de carvão e gás combustível a partir de frações pesadas de petróleo.

A pirólise de resíduos plásticos, com elevado índice de hidrocarbonetos, é bastante favorecida devido às elevadas taxas de conversão em produto líquido (óleo pirolítico), que pode ser utilizado como combustível ou como matéria-prima para as refinarias. Os produtos gasosos obtidos pelo processo também são utilizados como combustível por causa do seu elevado poder calorífico.

O aproveitamento energético de resíduo utilizando a técnica de pirólise pode ser dividido em: reaproveitamento direto via conversão térmica dos vapores e gases obtidos no processo, e reaproveitamento indireto, promovido or meio de reciclagem ou reutilização dos produtos formados.

No reaproveitamento indireto, o carvão tipo char, obtido da pirólise, é utilizado em substituição ao carvão de cimenteiras ou de caldeiras na geração de vapor industrial. O combustível líquido, também denominado óleo pirolítico, obtido nesse processo é utilizado como:

- Combustível direto em substituição ao óleo combustível;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos específicos;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos tipo diesel ou gasolina, mediante o seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas.

Segundo vários autores, a pirólise é o melhor método para preservar as reservas de petróleo e reduzir o descarte de recursos não degradáveis dispostos no meio ambiente. A utilização do óleo pirolítico, do tratamento de resíduos plásticos como feedstock em refinarias, tem apresentado bons resultados em escala piloto e semi-comercial e tem representado uma das maiores mudanças na reciclagem de plásticos. O processo de tratamento por pirólise converte os resíduos plásticos em hidrocarbonetos, incluindo as parafinas, as olefinas e os aromáticos.

O sistema de tratamento térmico por pirólise apresenta vantagens sobre os demais sistemas de tratamento de resíduos sólidos. Por exemplo, a pirólise é autossuficiente, do ponto de vista energético, uma vez que os gases, que são produzidos, são reaproveitados no sistema como fonte de calor; aceita qualquer tipo de resíduo plástico, ou mistura de material orgânico, bem como mistura de plásticos com biomassa. Dessa forma, a pirólise, se otimizada, poderá oferecer uma alternativa ambientalmente correta para o tratamento de resíduos sólidos, com geração de emissões atmosféricas dentro

dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, com produção de dioxinas e furanos minimizadas.

Metodologia

As amostras de polipropileno (PP) virgem foram utilizadas conforme recebidas, sem nenhum tratamento prévio. As amostras de PP pós-consumo (copos plásticos de polipropileno de 200 mL) foram picotadas manualmente, tentando-se manter a mesma granulometria.

As amostras de PP foram submetidas ao ensaio de análise térmica em DSC Pyris 1, da marca Perkin-Elmer, com aquecimento de 50°C até 200°C, taxa de aquecimento 20°C/min e fluxo de nitrogênio de 20,0 mL/min, em cápsulas de alumínio (ASTM E-537).

As análises termogravimétricas foram realizadas em instrumento TG da marca TA Instruments, modelo Q50, calibrado antes das análises com amostras-padrão de Alumel e Níquel. As análises das amostras, com massas entre 5 e 10 mg, foram realizadas por meio de uma rampa de aquecimento de 50 a 750 °C à velocidade de 10 °C/min em cadinho de platina, sob atmosfera de nitrogênio à vazão de 100,0 mL/min. (ASTM E-1868-04).

As amostras PP foram submetidas às análises de espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada (IR-ATR) em instrumento Perkin Elmer Spectrum One FTIR, com acumulação de 32 e resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras de PP pós-consumo foram copirólisadas na presença de gásóleo em uma unidade de pirólise sob fluxo de nitrogênio, constituído basicamente de reator cilíndrico, fornalha, condensador de vidro e vaso recolhedor. O Gásóleo usado é um gásóleo pesado Tipo Marlin (TFCC – 177), de alta viscosidade, cedido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES – e usado como recebido.

Durante a pirólise da amostra contida no reator, o líquido combustível é recolhido por meio de imersão do condensador de vidro em banho de gelo e o gás combustível em vaso recolhedor. O sistema opera com base nas normas do Standard Test Procedure estabelecida no ASTM D 3907-92.

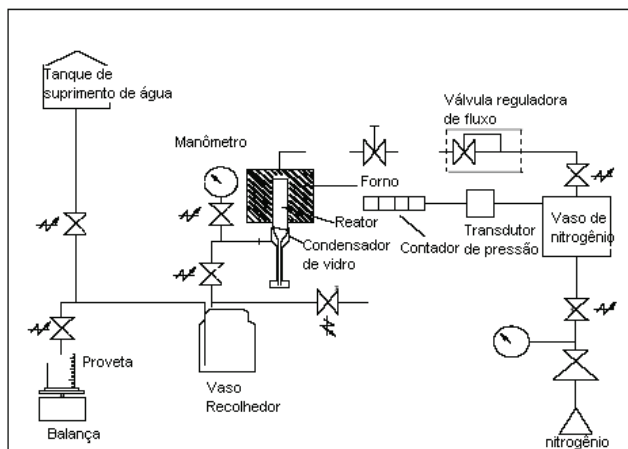


Figura 1. Fluxograma do esquema original da unidade MAT (CARNEIRO, 2007).



Figura 2. Foto da Unidade MAT utilizada nos testes de co-pirólise de polipropileno e gasóleo (próprio autor).

As amostras de PP pós-consumo foram pesadas, variando-se de 0,1 g até 1,0 g de PP. Paralelamente, pesou-se 1,0 g de gasóleo, mantendo-se esta quantidade em todos os testes de co-pirólise, inclusive aqueles, que não se adicionou o PP. A temperatura de pirólise foi de 400 °C.

Transferiu-se o líquido do condensador de vidro para um frasco de amostragem, acrescentando-se 5 mL de n-hexano. As amostras foram armazenadas sob refrigeração a 4°C, evitando, dessa forma, a perdas por volatilização.

O resíduo sólido obtido na pirólise foi pesado e o resíduo gasoso foi calculado por diferença no balanço de massa, usando software Microsoft Excel. Os líquidos da pirólise foram analisados por cromatografia em fase gasosa modificada.

Os testes de pirólise foram realizados em duplicata e, caso houvesse divergência dos resultados, uma terceira análise foi realizada.

As análises do líquido pirolítico formado foram realizadas por destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (*High Temperature Simulated Distillation – HTSD*), em cromatógrafo gasoso modificado, equipamento *AC High Temp SIMDIS Analyzer*, modelo HT750, com coluna capilar, seguindo metodologia ASTM D 7169 (*Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*)³²⁻³⁷.

Resultado e Discussões

A pirólise de resíduos plásticos normalmente é conduzida em fornos a vácuo ou em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400°C a 800°C. O calor fornecido ao sistema craqueia o plástico, transformando-o em um produto predominantemente líquido, que pode ser reaproveitado nas refinarias e em indústrias petroquímicas. O ajuste das condições de reação (tempo, temperatura, reagentes, reator, etc.) pode direcionar a produção, mas normalmente há a necessidade de processos de separação preferencialmente acoplados ao reator, que aumentam os custos do processo total (MANCINI; ZANIN, 2004)¹⁹.

Segundo De Paoli (2008)⁹, a pirólise à baixa temperatura de resíduos de origem polimérica ocorre com despolimerização e com formação de pequenas quantidades de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição.

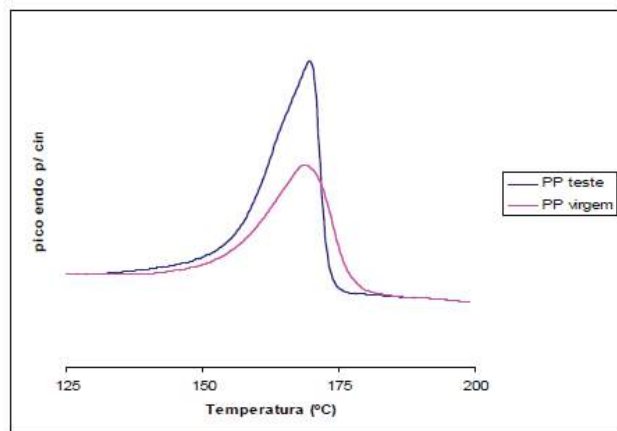


Figura 3. Termograma comparativo das amostras de PP virgem e PP pós-consumo.

As análises térmicas de calorimetria diferencial por varredura (DSC) permitiram avaliar o grau de cristalinidade das amostras e indicaram uma possível presença de aditivos na amostra de PP pós-consumo pela maior entalpia de fusão apresentada, se comparada à curva apresentada para o PP virgem.

As análises de TGA foram determinantes na escolha da faixa de temperatura a ser utilizada nos testes de co-pirólise de PP com gasóleo. Nesses testes, também foi possível identificar uma variação do comportamento das curvas termogravimétricas das amostras de PP virgem e PP pós-consumo, indicando uma possível presença de aditivos no PP pós-consumo.

As análises de infravermelho foram importantes na identificação das bandas presentes nas amostras de PP virgem e PP pós-consumo que, pelo perfil dos espectros apresentados, indicam uma elevada pureza das amostras devido à preservação das características das bandas, que é típica de hidrocarbonetos alifáticos.

Segundo Carneiro (2007)³, o espectro de infravermelho da amostra de gasóleo apresenta as três regiões características de compostos parafínicos, semelhante às

amostras de PP estudadas. Com base nos resultados desta análise, pode-se prever que a amostra de gasóleo utilizada nos testes de co-pirólise é composta, basicamente, de compostos hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Pelos testes de co-pirólise de PP com gasóleo, foi observado que o aumento da temperatura favoreceu o aumento da geração de líquido pirolítico e a redução do sólido formado. Já o aumento da quantidade de PP no meio reacional favoreceu a redução do rendimento em líquido e o aumento do rendimento em sólido.

O líquido pirolítico obtido nas co-pirólises de PP com gasóleo foi submetido a cromatografia gasosa modificada. Essa metodologia permite determinar a distribuição dos pontos de ebulição de frações residuais até cerca de 720°C, permitindo a análise de compostos com até 100 carbonos na composição, o que a torna mais adequada para amostras de composição desconhecida.

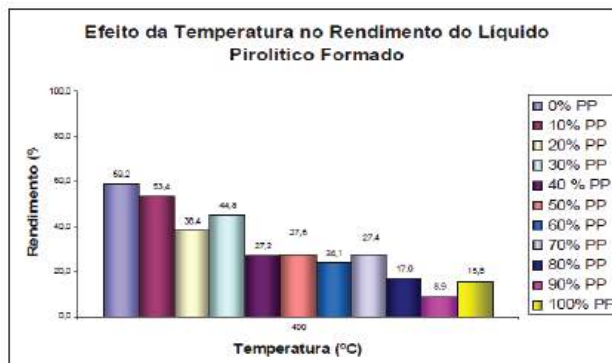


Figura 4. Rendimento do líquido pirolítico formado na co-pirólise de PP com gasóleo a 400°C.

Por meio dos resultados apresentados na cromatografia gasosa modificada, é possível correlacioná-los com dados de literatura. Assim, no presente trabalho, definiu-se a faixa de destilação entre 270 a 420°C, correspondente às frações gasóleo leve atmosférico (GOL), gasóleo pesado atmosférico (GOP) e gasóleo leve de vácuo (GOV).

Os resultados obtidos pela cromatografia gasosa modificada são apresentados através de curvas de destilação simulada, m que podem ser observados os rendimentos, em massa, das faixas de ebulição.

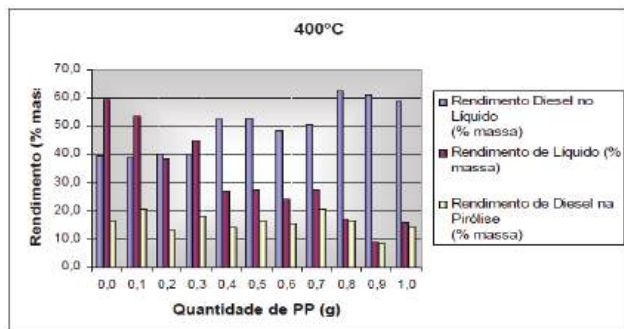


Figura 5. Rendimento de fração diesel na co-pirólise de PP com gás-óleo a 400°C.

Conclusões

- Este trabalho avaliou a co-pirólise do polipropileno com gás-óleo da Bacia de Campos, visando à redução do impacto causado pelo material polimérico pós-consumo e a obtenção de frações na faixa de destilação do diesel, importante na matriz energética mundial.
- A análise por cromatografia gasosa modificada apresenta informações qualitativas e quantitativas do rendimento das frações destiladas dos líquidos pirolíticos. De uma maneira geral, pôde-se observar que o aumento da quantidade de PP, embora aumente o rendimento na faixa de destilação do diesel no líquido pirolítico, favorece a redução do rendimento de líquido pirolítico. Isso faz com que o rendimento de produto na faixa de destilação do diesel na co-pirólise não varie muito, sem apresentar uma tendência geral.
- Os resultados do estudo indicam que a tecnologia de tratamento térmico por co-pirólise é válida para o tratamento de resíduos de PP, pois, além de minimizar o impacto ambiental causado pela disposição desse material de maneira inadequada, permite um melhor aproveitamento de um recurso natural não-renovável, o petróleo, através das frações obtidas no processo.

Referências

1. Aires, R.d.; Lopes, L.t; Barros, R. M.; Coneglian, C.m. R.; Sobrinho, G. D.; Tonso, S.; Pelegrini, R. Pirólise. In: Iii Fórum De Estudos Contábeis, s.n., 2003, Rio Claro, SP. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/ite/Artigos/3fec2416.pdf>>. Acesso em: 25 de mar. 2017.
2. Associação Brasileira De Embalagem (Abre). Informações sobre a Indústria de brasileira de Embalagens. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/index.php>>. Acesso em: 4 nov. 2016.
3. Carneiro, D. S. Co-Pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, RJ.
4. Carneiro, D. S.; MARQUES, M. R. C. Co-pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da bacia de Campos. Polímeros, v. 21, p. 347-352, 2011.
5. Ciociltu, S.; Darie, H.; Iojoiu, E.; Onu, P.; Vasile, C. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [S.I.], v. 49, p.145- 153, 1999.
6. Conversão à Baixa Temperatura – CBT. Informações sobre a linha de pesquisa na área de Conversão à Baixa Temperatura. [Rio de Janeiro], 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/posorganica/gilbertoromeiro/>>. Acesso em: 22 de maio de 2015.
7. De Oliveira, O. M. C.; de Sena, A. R.; Pereira, L. A. G.; Rodrigues, L.M. Reciclagem Química de Polímeros. 2008. 76f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ; Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS. Rio de Janeiro.
8. De Oliveira, M. L. Caracterização e Pirólise de Resíduos da Bacia de Campos: Análise dos Resíduos da P-40. 2006. 192 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Rio de Janeiro.
9. De Paoli, M. A. Reciclagem Mecânica de Polímeros. In: I Seminário Reciclagem de Polímeros – Petrobras. Rio de Janeiro, s.n., 2008.
10. De Souza, M. C. A. F. Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio. Nota Técnica Final, UNICAMP-IE-NEIT / MDIC / MCT / FINEP, São Paulo, SP, 2002.
11. Demirbas, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [S.I.], v. 72, p. 97–102, 2004.
12. Fernandes, L. D.; Lima, E. L.; Mattos, J. A.; Veja, M. P. Análise de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, [S.I.], s.n., 2007. Disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_iii/piiii31>.

- pdf>. Acesso em: 16 jun. **2016**.
13. Hayashi, J.; Mizuta, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S. Flash Coprolysis of Coal and Polyolefin. *Energy & Fuels*, [S.l.], v.8, p.1353-1359, **1994**.
 14. Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C. Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Engineering*, V. 69, Pages 1437-1442, **2014**.
 15. Joppert, N., Da Silva, A. A., Da Costa Marques, M. R. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management (Elmsford)*, v. 36, p. 166-176, **2015**.
 16. Kaminsky, W.; Scheirs, J. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Ed. John Wiley & Sons, [S.l.], s.n., **2006**.
 17. Lee, K.H., Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 209-214, **2012**.
 18. López, A., Marco, I, Caballero, B.m. Laresgoiti, M.f., Adrados, A., Aranzabal, A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v.104, p. 211-219, **2012**.
 19. Mancini, S. D.; Zanin, M. Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia. EdUFSCar: São Carlos, SP, 143p., **2004**.
 20. Mano, E. B.; Mendes, L. C; Introdução a polímeros, 2 ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, **1999**.
 21. Marco, I. Caballero, B.m., López, A., Laresgoiti, M.f. Torres, A. Chomón, M.j. Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 85, p. 384-391, **2012**.
 22. Menezes, R. A. Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. Indicadores operacionais. Curso ABS/CEF, [S.l.], s.n., 1999. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.htm>>. Acesso em: 25 mar. **2018**.
 23. Miller, S. J.; Shah, N. Method for conversion of waste plastic to lube oil. United States Patent 6150577. USA, 2000. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6150577.html>>. Acesso em: 3 maio **2018**.
 24. Mo, Y., Zhao, L., Chen, C.I., Tan, G., Wang, J.-Y. Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design. *Waste Manage.* Vol. 34, 763–769, **2014**.
 25. Mota, J. C., De Alencar, V. C., De Almeida, M. M., Curil, W. F., Características e Impactos Ambientais causados pelos Resíduos Sólidos: Uma visão conceitual. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2009. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21942/14313>>. Acessado em 10 jan. **2018**.
 26. Plástico Em Revista, O Plástico no Brasil, 16ª Edição, p. 32, **2012**.
 27. Pinto, U. B. Uso da Técnica de Destilação Simulada de Alta Temperatura para Extrapolação da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro de Petróleos. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro, RJ, v. 45, p. 343-349, 2002. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/boletim_tecnico/v45_n3-4_jul-dez-2002/pdf/8.pdf>. Acesso em: 15 jun. **2018**.
 28. Plastivida Instituto Sócio-Ambiental Dos Plásticos (Plastivida). Informações sobre os plásticos e reciclagem. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/>> e <www.plastivida.org.br/reciclagem/rec_quimica.htm>. Acesso em: 10 maio **2018**.
 29. Reciclagem 2000. Pirólise. São Paulo, 200-. Disponível em: <<http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>>. Acesso em: 15 nov. **2016**.
 30. Rocha, J. D.; Pérez, J. M.; Cortez, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. [Campinas, SP], s.n., 2004. Disponível em: <<http://www.bioware.com.br/>>. Acesso em: 26 mar. **2018**.
 31. Romeiro, G. A.; Cinelli, L. R.; Damasceno, R. N.; Pereira, R. G.; Senra, P. M. A. Obtenção de Óleo Combustível a partir da Conversão a Baixa Temperatura de Biomassa Residual. In: 4º Congresso Latino-americano e do Caribe de Gás e Eletricidade – LACGEC, s.n., [S.l.], **2004**. Disponível em:
 32. <<http://biblioteca.iapg.org.ar/iapg/ArchivosAdjuntos/Lacgec2004/Trabajos%20%C3%A9nicos/Trabajo%2034.pdf>>. Acesso em 22 de maio de **2015**.
 33. Singh, S., W.U, C., Williams, P.T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 94, Pages 99-107, **2012**.
 34. Unicamp. Unicamp e Abdi lançam Boletim de Conjuntura Industrial. São Paulo, SP, 2008. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/divulgacao/BDNUH/NUH_10294/NUH_10294.html>. Acesso em: 11 jun. 2018.
 35. Wang, P. Zhan, S., Yu, H. Xue, X., Hong, N. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue), *Bioresource Technology*, V. 101, p. 3236-3241, **2010**.
 36. Xuea, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkara, A., Baia, X. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor, *Fuel*, V. 156, Pages 40–46, **2015**.
 37. Zhang, H., Xiao, R., Nie, J., Jin, B., Shao, S., Xiao, G. Catalytic pyrolysis of black-liquor lignin by co-feeding with different plastics in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, V. 192, Pages 68-74, **2015**.

Luiz C. F. N. de Assumpção^{1*},
Michelle Reich¹, Mônica R. C. M.
Calderari² & Tanise M. Flores¹

¹Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil
(Faculdade SENAI CETIQT), Rua Magalhães Castro,
174, Riachuelo, CEP: 20961-020 - Rio de Janeiro, RJ,
Brasil.

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ),
Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP:
20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*E-mail: lcassumpcao@cetiqt.senai.br

Avaliação do Potencial da *Spirulina Maxima* na Remoção da Cor em Efluentes Oriundos do Beneficiamento Têxtil

Vanessa T. Pereira, Ronaldo L. de Souza, Flávia D. Pimenta & Marta C. Picardo

O trabalho estudou a cinética de bioissorção do corante Acid Blue 324 pela cianobactéria *Spirulina maxima*. Avaliou-se a capacidade de remoção da cor do referido corante, o qual foi adicionado à cultura da cianobactéria *Spirulina maxima*. Foram avaliados dois fatores, a concentração de nitrato e a concentração de corante. O estudo demonstrou bons resultados na remoção do corante do meio de cultura com redução expressiva da cor, alcançando valores acima de 80% na remoção da cor na cultura.

Palavras-chave: *acid blue 324; Spirulina maxima; bioissorção.*

The work studied the biosorption kinetics of the dye Acid Blue 324 by the cyanobacteria *Spirulina maxima*. It was evaluated the color removal capacity of the said Dye, which was added to the culture of the cyanobacteria *Spirulina maxima*. Two factors were evaluated, the concentration of nitrate and the concentration of dye. The study demonstrated good results in the removal of the dye from the culture medium with expressive reduction of the color, reaching values above 80% in the removal of the color in the culture.

Keywords: *acid blue 324; Spirulina maxima; biosorption.*

Introdução

A indústria têxtil possui um dos processos que mais geram poluentes para o meio ambiente, em vista do descarte de corantes em efluentes não tratados corretamente¹, dos 100.000 tipos usados nos processos de tingimento, cerca de 10 a 50% destes são perdidos nos efluentes industriais².

Em geral, os corantes possuem em sua composição química, grandes quantidades de anéis aromáticos, ligações azo, aminas e grupos sulfônicos, que são reconhecidamente recalcitrantes, por terem um lento processo de biodegradação e elevados potenciais toxicológico³. Uma vez dispersos em corpos d'água, eles reduzem a transparência da água afetando a atividade fotossintética e a concentração de oxigênio dissolvido essencial para a vida aquática⁴.

As principais técnicas disponíveis na literatura para a descoloração das águas de rejeitos industriais envolvem principalmente os processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biossorção, entre outros⁵. A biossorção é um processo físico-químico complexo, geralmente, envolvendo mais de um mecanismo (por exemplo, complexação, adsorção, troca iônica, precipitação, etc.) e caracterizado por uma cinética rápida⁶.

Algumas biomassas podem ser utilizadas como biossorventes, tais como leveduras, bactérias, algas e fungos, adsorvendo íons metálicos de soluções contaminadas⁷.

Diante dessa capacidade de biossorção das algas, os estudos nos últimos anos com o uso de microalgas e cianobactérias na descoloração de águas residuais têm atraído grande interesse, aliado à sua capacidade em se desenvolver rapidamente em ambientes com elevadas cargas de nitrogênio e fósforo inorgânico e na mitigação de dióxido de carbono (CO₂); além desses fatores, a biomassa gerada tem um grande potencial como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e energia⁸⁻¹⁰.

A cianobactéria *Spirulina maxima* possui a capacidade para sobreviver em um ambiente extremo, devido ao modo fototrófico de nutrição, tempo de geração curto e fácil cultivo gerando elevada concentração em massa¹¹.

Tomou-se, então, como objetivo deste trabalho, utilizar a *Spirulina maxima* como uma alternativa de baixo custo e de menor impacto ambiental para a remoção da cor de uma solução aquosa contendo um corante sintético utilizado no tingimento de tecidos nas indústrias têxteis.

Metodologia

Avaliação da influência da concentração de corante e da concentração de nitrato no meio de cultura no crescimento da cianobactéria *Spirulina máxima*

O planejamento de experimentos usado para estudar o efeito das concentrações de nitrato e de corante no crescimento celular obtido no início da fase estacionária. Realizou-se um planejamento fatorial 2K com ponto central (0), m que K é o número de fatores e 2 o número de níveis. Esses níveis são chamados de superiores (+) e de inferiores (-), resultando numa condição de $2^2 = 4$ experimentos (Tabela 1)^{12,13}. Os dados obtidos foram avaliados no software STATISTICATM'99 for Windows, versão 7.0, produzido pela StatSoft.

Tabela 1. Matriz de níveis do planejamento fatorial 2² com ponto central.

| Experimentos | Fatores | |
|--------------|--|--|
| | X1 - Concentração do corante (ppm) | X2 - Concentração do corante (g/L) |
| 1 | (+) 75 | (-) 0,10 |
| 2 | (-) 25 | (+) 0,50 |
| 3 | (+) 75 | (+) 0,50 |
| 4 | (-) 25 | (-) 0,10 |
| 5a | (0) 50 | (0) 0,30 |
| 5b | (0) 50 | (0) 0,30 |
| 5c | (0) 50 | (0) 0,30 |

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CULTIVO

A Temperatura foi de $28 \pm 2^\circ\text{C}$ mantida pelo ar condicionado do laboratório; a iluminação ambiente do próprio laboratório (384 W) por 24h, isto é, sem

fotoperíodo; agitação de 110 rpm em placas agitadoras com agitador magnético, e um pH inicial (meio sem o corante) de $10,0 \pm 0,5$.

MICROORGANISMO E MANUTENÇÃO DA CULTURA

Foi usada uma cianobactéria denominada como *Spirulina maxima*, mantida em meio Aiba & Ogawa¹⁴. Para manutenção da cultura, foi realizado um repique da cepa em quatro erlenmeyers de 500 mL (culturas estoque), com volume de 300 mL de meio de cultura, com pH de $10,0 \pm 0,5$ e agitação de 110 rpm em placas de agitação com agitador magnético. Foi realizado acompanhamento do crescimento celular através da espectrofotometria em um comprimento de onda igual a 680 nm.

PREPARO DO CORANTE

O Acid Blue 324, usado no experimento, é da marca CLARITAN, de nome comercial Azul Nylosan E-BGL, seu número de registro da Chemical Abstracts Service (CAS) é 88264-80-6. Preparou-se uma solução do referido corante com uma concentração de 5g/L (solução estoque), sendo usado posteriormente no meio de cultura em diferentes concentrações conforme o planejamento experimental.

Após isso, foi construída uma curva padrão deste corante sendo retirado 1mL da solução estoque e feitas diluições, 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9; 1:10; 1:13; 1:16; 1:19; 1:22; 1:26; 1:35; 1:50; 1:65; 1:80; 1:90; 1:100; 1:150; 1:200, baseadas na medida de absorbância da solução concentrada. Mediu-se no espectrofotômetro da marca Biochrom, modelo Libra S35, no comprimento de onda de 716 nm^{15,16}, posteriormente determinou-se a curva padrão do corante.

DETERMINAÇÃO DO NITRATO RESIDUAL

Para o preparo da curva padrão do nitrato, foram pesados cinco valores de nitrato em gramas (0,001 g; 0,003 g; 0,005 g; 0,007 g e 0,010 g) e diluiu-se em um volume de 1000 mL. De cada balão volumétrico foi retirada uma alíquota e foi usado um método espectrofotométrico¹⁷, adicionou-se HCl 1M a (1%v/v), e a leitura de densidade ótica foi realizada a 220 nm.

DETERMINAÇÃO DA BIOMASSA SECA

Determinou-se a concentração de biomassa seca por volume de cultura no final do cultivo, quando as células alcançaram a fase estacionária de crescimento.

O peso seco das células foi determinado filtrando-se 200 mL da cultura celular em filtro de fibra de vidro com porosidade 0,45 μm . Os filtros utilizados foram previamente tratados em forno mufla a 540 °C por 2h. Antes da filtração, os filtros foram secos em estufa a 100°C por 2 horas, resfriados em dessecador e pesados (P1). Os filtros com biomassa foram colocados na estufa e mantidos a 40°C até peso constante (P2), com o objetivo de determinar o peso seco da biomassa. Os ensaios foram realizados em sextuplicata e o peso seco foi calculado como a diferença P2-P1¹⁸.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE CAPTAÇÃO DO CORANTE PELA *SPIRULINA MAXIMA*

A curva foi construída a partir da solução do corante de concentração de 75 mg/L, que foi colocada em contato com a cultura de células com um volume de meio de 1000 mL com concentração de nitrato de 0,50 g/L. A partir do primeiro minuto, foi retirada uma alíquota de 10 mL do cultivo e a solução foi filtrada em filtro de fibra de vidro para separação da biomassa, todo este processo foi repetido para todas as alíquotas retiradas. Todas as soluções residuais do corante foram quantificadas usando o espectrofotômetro a 716 nm ao longo de 70 minutos e a água destilada foi usada como branco.

A absorbância da biomassa foi medida usando o espectrofotômetro a 680 nm. O pH também foi monitorado e manteve-se constante em $\text{pH} = 10,0 \pm 0,5$.

A capacidade de biossorção foi determinada pela equação (3) abaixo¹⁹.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)}{x} \quad (3)$$

Sendo que Q_e é a quantidade de corante adsorvido por unidade de peso de biomassa (mg / g), C_i é a concentração

inicial do corante (mg / L), Cf é a concentração final do corante após o equilíbrio (mg / L) e x é a biomassa (g/L).

Resultados e Discussões

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS DE CAPTAÇÃO DO CORANTE

A Tabela 2 abaixo mostra a matriz do planejamento experimental, com os valores das variáveis independentes (respostas). Essa matriz, para a resposta Densidade óptica (D.O.) da biomassa, possibilitou a elaboração de uma representação gráfica, que foi a superfície resposta e o cálculo dos efeitos dos fatores manipulados sobre a resposta investigada.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIÁVEL RESPOSTA DENSIDADE ÓPTICA (D.O.) DA BIOMASSA

A matriz do planejamento apresentada na Tabela 2, para a resposta Densidade Óptica (D.O.), possibilitou a elaboração de uma representação gráfica, que é a superfície resposta e o cálculo dos efeitos dos fatores manipulados sobre a resposta investigada.

O efeito dos fatores manipulados sobre a resposta investigada indica a magnitude da resposta, de acordo com

a variação dos níveis superiores (+) ou inferiores (-) dos fatores, como mostra a Tabela 1.

A Figura 1 a seguir apresenta o gráfico de Pareto para variável resposta D.O. Na análise do gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta ($p < 0,05$). Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística do Teste t, obtidos pela tabela dos efeitos principais. Os efeitos positivos indicam que os fatores devem ser usados no nível superior (+), enquanto os efeitos negativos indicam que os fatores devem ser usados no nível inferior (-), para o aumento da variável resposta.

De acordo com a Figura 1, as variáveis concentração do corante (X1), concentração de nitrato (X2), assim como a relação entre os efeitos (X1X2), não mostraram significância estatística, a um nível de 5% de significância.

A análise do gráfico de Pareto (Figura 1) mostra que as variáveis independentes, assim como a interação entre os fatores, não apresentam para 95% de confiança, um efeito significativo sobre a resposta D.O.

A Figura 2 abaixo apresenta o gráfico da superfície resposta, para o modelo linear, da variável resposta D.O. A análise dessa Figura sugere que com a redução das concentrações do corante (abaixo de 25 ppm) e de nitrato de

Tabela 2. Matriz padrão de planejamento fatorial 22 com ponto central, tendo como variáveis resposta à Densidade óptica (D.O.) (biomassa), Concentração de corante e de Nitrato residuais.

| Ensaio | FATORES | | RESPOSTAS | | |
|--------|--|--|---|--|--|
| | X1 Concentração de corante em (ppm) | X2 Concentração de nitrato em (ppm) | Densidade Óptica (Biomassa) (Absorbância) | Concentração de corante residual (Absorbância) | Concentração de nitrato residual (Absorbância) |
| 1 | (+1) 75 | (-1) 0,10 | 0,49 | 0,002 | 0,487 |
| 2 | (-1) 25 | (+1) 0,50 | 0,426 | 0,013 | 0,491 |
| 3 | (+1) 75 | (+1) 0,50 | 0,488 | 0,004 | 0,474 |
| 4 | (-1) 25 | (-1) 0,10 | 0,417 | 0,005 | 0,494 |
| 5a | (0) 50 | (0) 0,30 | 0,338 | 0,017 | 0,469 |
| 5b | (0) 50 | (0) 0,30 | 0,421 | 0,018 | 0,473 |
| 5c | (0) 50 | (0) 0,30 | 0,434 | 0,012 | 0,444 |

(abaixo de 0,10 g), verifica-se a diminuição dos valores de Densidade óptica, o que sugere menor crescimento celular em baixas concentrações de nitrato.

O crescimento das microalgas é afetado pelas condições de cultura, como a luz que é um fator indispensável para a fotossíntese, disponibilidade de nutrientes como os compostos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, entre outros e também a temperatura²⁰⁻²². Quando ocorrem condições estressantes no ambiente, como a falta de nutrientes e luz, as microalgas reduzem o seu crescimento, bem como a sua capacidade fotossintética, pois, a energia restante é usada para síntese de lipídios de armazenamento^{20,23,24}.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - CONCENTRAÇÃO DE CORANTE RESIDUAL E CONCENTRAÇÃO DE NITRATO RESIDUAL

As Figuras 3a e 3b abaixo apresentam os gráficos de Pareto para variáveis de resposta, concentração de corante residual e nitrato residual. Assim como foi observado para a variável D.O., as variáveis manipuladas, não apresentaram efeito significativo sobre a resposta concentração de corante residual e nitrato residual.

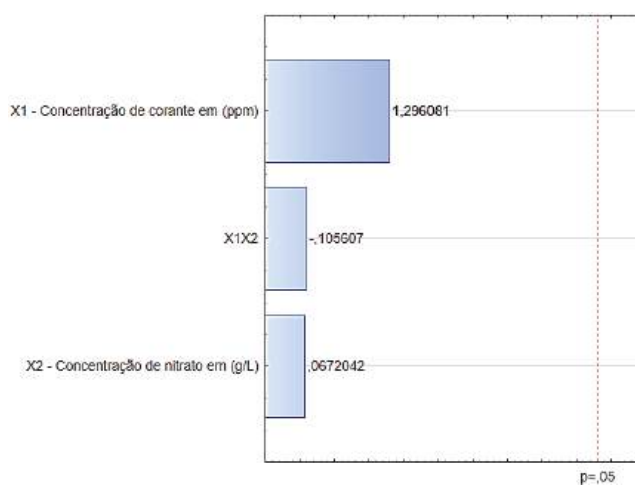


Figura 1. Gráfico de Pareto para a resposta Densidade óptica a um nível de significância de 5%.

As Figuras 4a e 4b abaixo apresentam os gráficos da superfície resposta, para o modelo linear, das variáveis de resposta concentração de corante residual e nitrato residual.

A análise dos gráficos de superfície (Figuras 4a e 4b) sugere que as menores concentrações de corante residual, são obtidas a partir da redução da concentração de nitrato e do aumento da concentração de corante. Os perfis de crescimento e a análise do gráfico de superfície não apresentaram uma influência significativa dos fatores sobre as variáveis resposta para estas condições de cultivo.

A baixa luminosidade provavelmente é o parâmetro responsável pelo baixo rendimento em biomassa, isto é, nesta condição de luminosidade não há crescimento celular significativo. Dessa forma, a concentração de nitrato, mesmo em baixos níveis, não afeta o crescimento celular (D.O.), assim a luminosidade é um fator limitante e deve ser considerado no planejamento experimental.

A análise estatística permitiu verificar que não houve influência dos fatores selecionados sobre as variáveis de resposta para as condições de cultivo do presente trabalho. O aumento da intensidade luminosa poderia aumentar a captação do nitrato, aumentando o crescimento celular e consequentemente a captação de corante no cultivo.

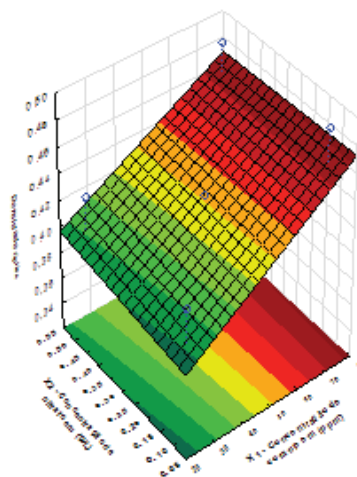


Figura 2. Superfície resposta para o modelo linear da variável Densidade Ótica. X2- concentração de nitrato em g/L, X1- Concentração de corante em ppm.

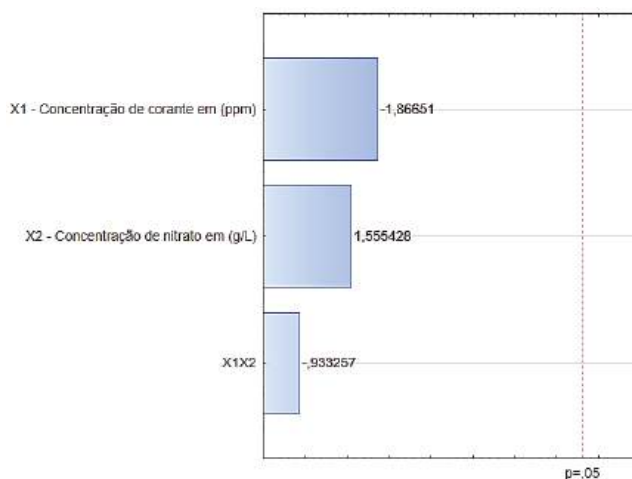


Figura 3. (a) Gráfico de Pareto para a resposta concentração de corante residual a um nível de significância de 5%.

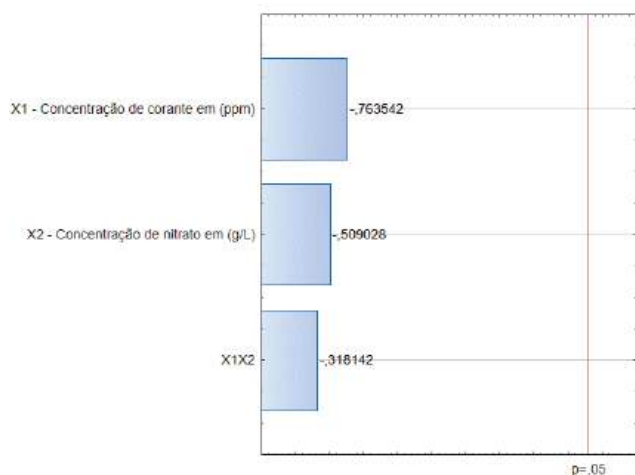


Figura 3. (b) Gráfico de Pareto para a resposta concentração de nitrato residual a um nível de significância de 5%.

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ACID BLUE 324 PELA *SPIRULINA MAXIMA*

Na Figura 5 abaixo, está representada a capacidade de remoção da cor do corante Acid Blue 324 pela *Spirulina maxima* ao longo de 84 minutos de ensaio.

A remoção de cor ao final do ensaio alcançou máximo de 83,19 % (captação máxima de 313,288 mg/g) em 84 minutos de biotratamento.

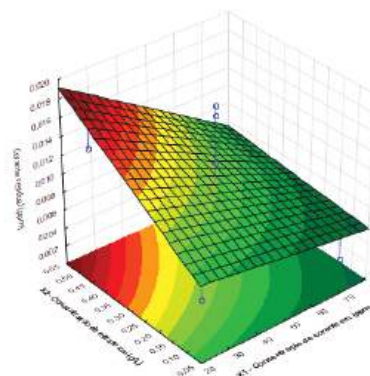


Figura 4. (a) Superfície resposta para o modelo linear da variável corante residual. X2- concentração de nitrato em g/L, X1- Concentração de corante em ppm.

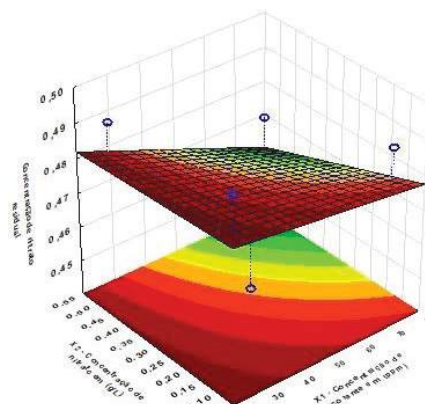


Figura 4. (a) Superfície resposta para o modelo linear da variável nitrato residual. X2- concentração de nitrato em g/L, X1- Concentração de corante em ppm.

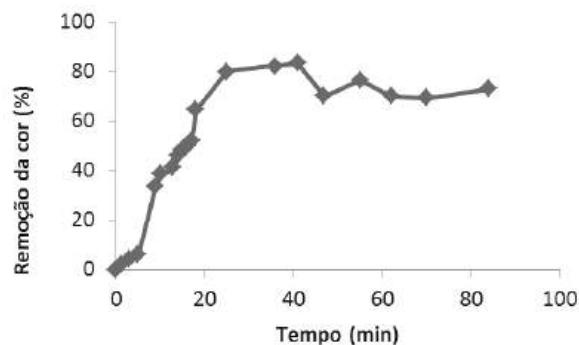


Figura 5. Porcentagem da remoção da cor do corante Acid Blue 324 durante o ensaio com a *Spirulina maxima*.

Este resultado está de acordo com alguns estudos sobre a descoloração de vários corantes utilizando algas e cianobactérias, que constataram que mais de 70% dos corantes foram removidos quase instantaneamente. Este resultado sugere que a remoção relativamente rápida pode ser principalmente devido à adsorção dos corantes na superfície celular dos bioadsorventes^{25,26,27}.

A bioadsorção em cianobactérias é atribuída principalmente às propriedades da sua parede celular formada por uma rede macromolecular tridimensional porosa. Esta possui componentes importantes, como: peptidoglicano, ácido teicóico, alginato, polissacarídeos e proteínas, e apresenta também grupos carboxílicos, hidroxílicos e fosfatos. Esses grupos são polieletrólitos carregados que se acredita serem responsáveis pelo sequestro de materiais indesejáveis dos efluentes industriais, permitindo que a bioadsorção ocorra na parede celular²⁸⁻³¹.

A camada de peptidoglicano das cianobactérias desempenha um papel importante na ligação de metais, pois é consideravelmente espessa, o que mostra um maior grau de reticulação entre as cadeias polissacarídicas em comparação com bactérias Gram-negativas^{6,32}. Além disso, esta possui uma grande área superficial com sítios ativos capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions, sendo um mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos³³.

A adsorção passiva em algas e cianobactérias é um exemplo de bioadsorção, sendo um processo de ligação passiva de cátions pela biomassa seca ou viva³⁰. Esta adsorção é explicada pela ligação passiva dos cátions a parede celular das algas, em que a atração eletrostática e a complexação podem desempenhar um papel na adsorção dos corantes^{31,34}.

Conclusão

Na avaliação da capacidade de remoção da cor do corante Acid Blue 324, adicionado ao meio de cultura com a presença da *Spirulina maxima*, alcançou-se uma remoção máxima da cor de 83,19% em 84 minutos de ensaio, valor este muito próximo aos valores máximos de captação

encontrados na literatura para outras biomassas e sorbatos.

Com o planejamento experimental pode-se visualizar quais variáveis de entrada deveriam ser escolhidas para apresentar um maior percentual de remoção do corante. Tal planejamento mostrou que para obtermos maiores valores de remoção, é preciso trabalhar com as maiores concentrações de corante e do nitrato, também mostrou que o nitrato não foi uma boa escolha de variável de entrada, pois teve pouca influência no experimento.

É possível relatar que a cianobactéria *Spirulina maxima* apresenta bons resultados na remoção da cor, inserindo o corante no meio de cultura, observou-se uma redução expressiva da cor produzindo uma solução clarificada.

Referências

1. Rossi, T. R.; Tanaka, Y. H.; Cano, V.; Andrade, H.; Miyadahira, C. A. G.; Nolasco, M.; Costa, S. M.; Costa, S. A. Caracterização de Efluente Têxtil Tratado por Adsorção com Adsorvente Residual Gerado na Indústria de Alumínio. 6th International Workshop, Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil, **2017**.
2. Kolekar, Yogesh M.; Kodam, Kisan M. Decolorization of textile dyes by *Alishewanella* sp. KMK6. *Appl Microbiol Biotechnol.*, **2012**, 95, 521-529.
3. Mounteer, A. H.; Mokfienskim, J. J.; Amorim, F. R. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. Congresso Anual de Celulose e Papel. São Paulo, **2004**.
4. Daneshvar, N.; Ayazloo, M.; Khataee A. R.; Pourhassan, M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 1176-1182.
5. Hitz, H. R.; Huger, W.; Reed, R. H.; SOC, J. *Dyes and Colour*, **1978**.
6. De Philippis, R.; Colica, G.; Micheletti, E. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria in heavy metal removal from water: molecular basis and practical applicability of the biosorption process. *Appl Microbiol Biotechnol.* **2011**, 92, 697-708.
7. Sulaymon, A. H.; Mohammed, A. A.; Al-Musawi, T. J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. *Environ Sci Pollut Res.* **2013**, 20, 3011-3023.
8. Derner, R. B. Microalgas, produtos e aplicações. *Ciência Rural*, **2006**, 36, 6, 1959-1967.
9. Huang, G.; Chen, F.; Wei, D.; Zhang, X.; Chen, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Appl. Energ.*, **2010**, 87, 38-46.
10. Picardo, M. C. Desempenho de *Isochrysis galbana* na Produção

- de Óleo e Sequestro de CO₂ com Fotobiorreator Piloto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, **2012**.
11. Afreen, S.; Bano, F.; Ahmad, N.; Fatma, T. Screening and optimization of laccase from cyanobacteria with its potential in decolorization of anthraquinonic dye Remazol Brilliant Blue R. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Department of Biology, Taibah University, Medina, Saudi Arabia, **2017**.
 12. Montgomery, D.; Calado, V. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. [s.l.]: E-papers Serviços Editoriais Ltda, **2003**, 260.
 13. Teixeira, Y. F. Avaliação do uso de microalgas como possível alternativa para a remoção de cor de corantes têxteis. Monografia do curso de Bacharelado em Engenharia Química. Faculdade SENAI-CETIQT. Rio de Janeiro, **2016**.
 14. Aiba, S.; Ogawa, T. Assessment of Growth Yield of a Blue-green Alga, *Spirulina platensis*, in Axenic and Continuous Culture. *Journal of General Microb.*, **1977**, 102, 179–182.
 15. Ozer, A.; Akkayaa, G.; Turabik, M. The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal*, **2005**, 112, 181–190.
 16. Ozer, A.; Akkayaa, G.; Turabik, M. Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 135, 355–364.
 17. Collos Y.; Mornet F.; Sciandra A.; Waser N.; Larson A.; Harrison P. J. The optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures. *Journal of App. Phycology*, **1999**, 11, 179–184.
 18. Zhu, C. J.; Lee, Y. K. Determination of biomass dry weight of marine microalgae. *Journal of Appl. Phycology*, **1997**, 9, 189–194.
 19. Nishikawa, E. Bioadsorção de Cádmiom em Resíduo da Extração de Alginato da Alga Marinha *Sargassum Filipendula*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, SP, **2017**.
 20. Pedro, A. S.; González-lópez, C.V.; Acién, F.G.; Molina-grima, E. “Marine microalgae selection and culture conditions optimization for biodiesel production”. *Bioresource Technology*, 2013, 134, 353–361.
 21. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Princípios de Bioquímica*, Sarvier, São Paulo, Brasil, ed. 4th, **2004**.
 22. Lourenço, S. O. Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações. São Carlos: Rima, **2006**.
 23. Das, P.; Obbard, J. P. Incremental energy supply for microalgae culture in a photobioreactor. *Bioresource Technology*, **2011**, 102, 2973–2978.
 24. Subhash, G. V.; Rohit, M.V.; Devi, M. P.; Swamy, Y.V.; Mohan, S. V. Temperature induced stress influence on biodiesel productivity during mixotrophic microalgae cultivation with wastewater. *Bioresour. Technol*, **2014**.
 25. Chen, K.; Wu, J.; Liou, D., Sz-Chwun, J. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, **2003**, 101, 57–68.
 26. Shah, V.; Garg, N.; Madamwar, D. An integrated process of textile dye removal and hydrogen evolution using cyanobacterium, *Phormidium valderianum*. *World Journal of Microb. & Biotechn.*, **2001**, 17, 499–504.
 27. Daneshvar, N.; Ayazloo, M.; Khataee A. R.; Pourhassan, M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 1176–1182.
 28. Vieira, R. H. S. F.; Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution?. *INTERNATL MICROBIOL*, **2000**, 3, 17–24.
 29. Davis, T. A.; Volesky, B.; Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, **2003**, 37, 4311–4330.
 30. Chojnacka, K.; Chojnacki, A.; Gorecka, H. Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, **2005**, 59, 75–84.
 31. Ozer, A.; Akkayaa, G.; Turabik, M. Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 135, 355–364.
 32. Sharma, N. K.; Tiwari, S. P.; Tripathi, K.; Rai, A. K. Sustainability and cyanobacteria (blue-green algae): facts and challenges. *J Appl Phycol*, **2011**, 23, 1059–1081.
 33. Silva, D. M. S. Estudo do processo adsorvivo de cádmio por algas Arribadas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, **2010**.
 34. Aneja, Rajiv Kumar; Chaudhary, Gunjan; Ahluwalia, Sarabjeet Singh; Goyal, Dinesh. “Biosorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ by Non-Living Biomass of *Spirulina* sp.” *Indian J Microbiol*, **2010**, 50, 4, 438–442.

Vanessa T. Pereira, Ronaldo L. de Souza, Flávia D. Pimenta & Marta C. Picardo*

Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (Faculdade SENAI CETIQT), Rua Magalhães Castro, 174, Riachuelo, CEP: 20961-020 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*E-mail: mcpicardo@cetiqt.senai.br

Corante Inteligente, Oriundo de Planta da Biodiversidade Brasileira, para Uso em Algodão, Lã e Seda, como Agente de Fotoproteção UVA/UVB

Adriano A. Passos, Joyce S. Q. Guillen & Ivânia M. L. Donato.

Os corantes sintéticos utilizados no segmento têxtil, além de gerarem grande impacto ambiental, podem causar problemas à saúde humana, como dermatites de contato. Os corantes naturais podem ser uma alternativa a eles, alguns possuindo, até mesmo, propriedades que ofereçam proteção UPF. Considerando a biodiversidade brasileira e o interesse mundial, este artigo pretende contribuir para o desenvolvimento de um corante oriundo de substratos da espécie *Dipteryx alata* Vogel, que além de seus variados benefícios à saúde também poderá ser utilizado como corante natural e agente de fotoproteção. Os resultados obtidos do desenvolvimento do método de tingimento de substratos têxteis apresentam informações interessantes, mas que exigem continuidade nos estudos para melhora com o propósito de alcançar novos mercados.

Palavras Chave: *corante natural; fotoproteção; têxtil.*

The synthetic dyes used in the textile segment, besides generating great environmental impact, can cause problems to human health, such as contact dermatites. Natural dyes may be an alternative to them, some even possessing properties that offer UPF protection. Considering Brazilian biodiversity and world interest, this article aims to contribute to the development of a dye from *Dipteryx alata* Vogel, which besides its various health benefits can also be used as a natural dye and photoprotection agent.

The results obtained from the development of the method of dyeing textile substrates present interesting information, but which require continuity in studies for improvement in order to reach new markets.

Keywords: *natural dye; photoprotection; textile.*

Introdução

A indústria do vestuário é uma das mais importantes do mundo, movimentando anualmente mais de 1 trilhão de dólares ao contribuir com 7% das exportações mundiais e empregar aproximadamente 25 milhões de pessoas. É também uma das indústrias mais insustentáveis, segundo o relatório “Fashioning Sustainability” lançado em 2007 pela ONG britânica Forum for the Future e uma das que mais polui, segundo um relatório da Deloitte, “Fashioning Sustainability 2013”¹. Segundo o mesmo relatório da Deloitte, a sustentabilidade se torna um negócio estratégico imperativo. Os consumidores desejam se relacionar com instituições sustentáveis e há uma alta demanda por produtos sustentáveis na área têxtil e cosmética².

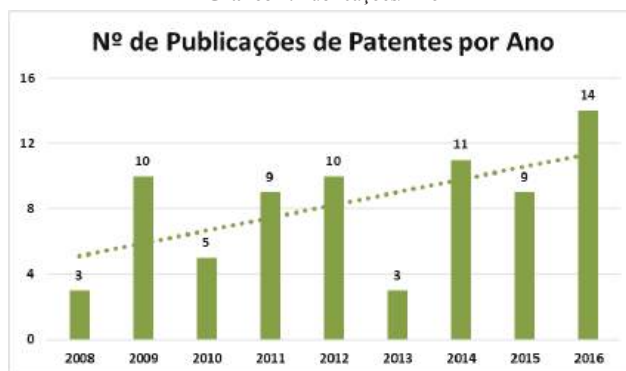
O Brasil está localizado entre o trópico de Capricórnio e o Equador, por isso é uma região que recebe a maior intensidade de radiações solares, o que o torna o país de maior área intertropical. Uma das maneiras pela qual a luz solar pode manifestar seus efeitos prejudiciais é através da geração de espécies reativas de oxigênio pela radiação UV, o que possui implicações graves para a saúde humana, afetando os componentes celulares diretamente ou por meio de mecanismos de fotossensibilização³.

Roupas que protegem contra radiações solares estão cada vez mais populares, sendo que essas recebem um banho de titânio (para que tenham essa função), que é o mesmo ingrediente físico usado no protetor solar, pois, atitudes como evitar exposição solares nos horários de maior insolação, utilizar filtro solar, não determinam uma proteção absoluta para pessoas com pele mais sensíveis ao sol. Somente uma proteção opaca garante a defesa completa da pele⁴. Isto é possível com roupas tratadas para este fim, que protegem geralmente contra os raios ultravioleta A (UVA) e ultravioleta B (UVB).

O tingimento dos tecidos e malhas utilizam produtos químicos e corantes, que poderão conter metais pesados (chumbo e mercúrio) e outras substâncias cancerígenas, que representam grande risco ao consumidor final. O custo para tratar o efluente é algo que impacta o valor do custo final do têxtil tinto.

Aspectos ligados à sustentabilidade ambiental, econômica e social estão sendo cada vez mais apreciados pelo crescente número de consumidores conscientes. Segundo Araujo (2005), corantes naturais são substâncias extraída apenas por processos físicoquímicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal e que deve ser solúvel no meio líquido⁵. Tendo em vista a demanda por alternativas sustentáveis foi realizado um estudo do atual cenário mundial dos corantes naturais, por meio da análise do banco de dados PATENTSCOPE, em que se usou como palavras chave: natural dye no título e textile no título ou resumo. É notável o crescimento de patentes relacionadas com corantes naturais, como se vê no gráfico 1 abaixo:

Gráfico 1. Publicações/Ano

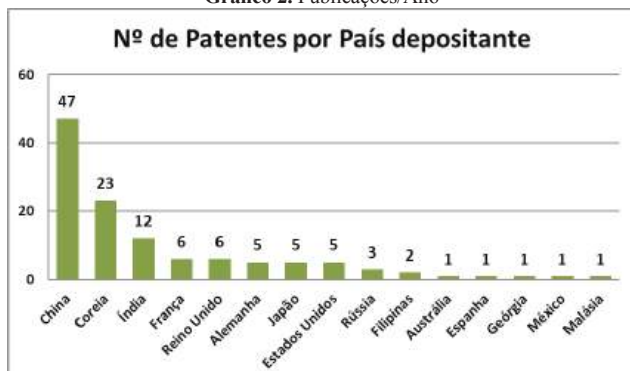


Fonte: Elaborado pelos autores, 2018.

Os anos que indicam o maior número de depósitos são: 2016 m que há quatorze depósitos de patentes, 2014 com onze depósitos e 2012 e 2009 com 10 depósitos. A tendência indica o aumento do número de patentes. Das publicações citadas no Gráfico 1, os países mais depositantes, até o momento, são identificados no Gráfico 2.

Baseado no gráfico 2 é possível concluir que China e Coreia estão assustadoramente mais envolvidas em sua produção tecnológica que os demais países, visto que seus depósitos de patentes referentes aos corantes naturais totalizam uma produção 42,86% maior que a de todos os outros países somados.

Gráfico 2. Publicações/Ano



Fonte: Elaborado pelos autores, 2018.

Na busca por explorar melhor a biodiversidade brasileira, e alcançar o mercado mundial para atingir o objetivo proposto, serão utilizadas cascas e endocarpo da espécie *Dipteryx alata* Vogel promovendo uma verdadeira fusão entre os biomas Amazônia e Cerrado. As partes utilizadas serão rejeitos da produção de óleos, ou seja, a polpa e a castanha das espécies são utilizadas e casca e o endocarpo desprezados. Os pigmentos irão promover o uso sustentável dos recursos naturais. A técnica empregada no processo será a técnica de carreadores lipídicos nanoestruturados, de modo a conservar as propriedades ativas e inteligentes extraídas das plantas, e aprimorar o sensorial dos tecidos nos quais os pigmentos serão incorporados.



Figura 1. Estrutura básica do baru, Manual Tecnológico de Aproveitamento integral do Fruto do Baru (*Dipteryx alata*), 2010.

Sendo assim, a presente investigação visa ao desenvolvimento de pigmento ecológico, inteligente com ação fotoprotetora e modificadora sensorial de tecidos obtidos (hidratação), a partir de espécies oriundas da biodiversidade

brasileira. Desse modo, a competitividade internacional da indústria têxtil brasileira aumenta, por meio da exportação de tecnologia de tecidos inteligentes capazes de fotoprotoger naturalmente a pele através do vestuário. Assim, evita-se o desbotamento das roupas, pessoas alérgicas podem utilizá-los, além de se promover a beleza dos corantes naturais, aliados às propriedades ativas e eficazes.

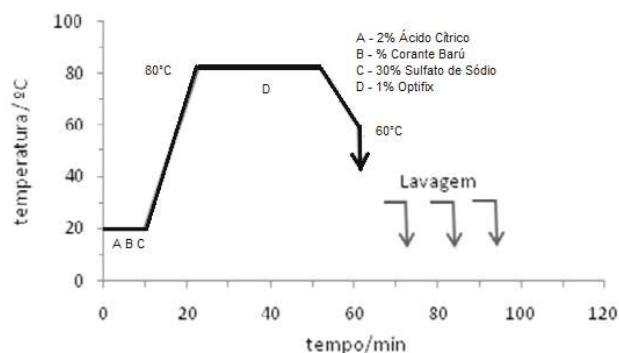
Metodologia

A espécie vegetal *Dipteryx alata* Vogel é processada de acordo com a patente BR 10 2013 013080 0 A2, depositada pela empresa Biodiversité, obtendo-se o baru na forma pó, comercializado para área de cosméticos e utilizado para a fabricação de produtos específicos destinados a maquiagens, máscaras, esfoliantes e alimentos, especificamente suplementos alimentares e nutricosméticos. O produto foi enviado para o Instituto Senai de Inovação em Biossintéticos situado no SENAI CETIQT. Foram realizados ensaios de solubilidade, compatibilidade química em função da temperatura para estruturar uma receita de tingimento em substratos têxteis. Após diversos ensaios, foi estruturada uma receita da aplicação para os substratos em que foram realizados tingimentos com: malha de Algodão (CO) purgado/alvejado, Seda (SK) e Lã (WO).

A receita de tingimento desenvolvida permitiu o tingimento de 3 substratos têxteis (algodão, seda e lã), em que foram realizados tingimento em concentrações distintas com receitas sem o fixador e receitas com fixador comercial Optifix CD fornecedor Clariant.

Foram realizados 4 tingimentos nos substratos têxteis, conforme Gráfico 3, nas seguintes concentrações: 0,5%; 1,0%; 2,0% e 4,0% spm. Os substratos tintos, conforme a Figura 2, foram analisados por espectroscopia reflectância, empregando um espectrofotômetro marca Minolta, modelo 2200d na região do visível entre 400 a 800 nm para determinação das coordenadas colorimétricas no sistema CMC 2:1. Analisaram-se ainda quantitativamente, a solidez à luz, solidez à lavagem e o fator UPF.

Gráfico 1. Curva de aplicação do corante Baru sem fixador (ABC) e com fixador (D) processo ‘All In’



Fonte: Elaborado pelos autores.

Resultados e Discussão

O processo de desenvolvimento de uma receita de tingimento para o corante baru foi satisfatório, devido à montagem e ao desenvolvimento da cor nos três substratos (algodão, lã e seda), visando à redução de tempo de tingimento e temperatura.

A possibilidade de realizar o tingimento com uma receita no processo de esgotamento que permite tingir fibras celulósicas e fibras proteicas com um corante natural é muito importante no tratamento de efluentes têxteis, pois reduz uma corrente de águas residuárias para tratamento. Isso reforça o uso de corantes naturais em processos têxteis, vem ao encontro do processo de

tingimento sustentável e impacta no custo final do produto oferecido ao consumidor.

Foi possível verificar uma melhora na nota solidez à lavagem nos substratos de algodão e lã. Este fato indica que existe a possibilidade de trabalhar com outros fixadores comerciais e naturais para melhora, alterando as quantidades de fixadores e a natureza química diferente.

Foram realizados a classificação de UPF - AS/NZS 4399:1996 em substratos sem aplicação do corante baru e com aplicação de 2% Baru. Foi possível constatar que aplicação do corante natural ele funcionaliza o têxtil com proteção UV, conforme apresentado na Tabela 3 e 4

Tabela 3. Sistema de Classificação de UPF segundo AS/NZS 4399:1996.

| Faixa de UPF | Categoria de Proteção de UV | CLASSIFICAÇÃO |
|----------------|-----------------------------|--------------------|
| 15 até 24 | BOA PROTEÇÃO | 15 , 20 |
| 25 até 39 | MUITO BOA PROTEÇÃO | 25 , 30, 35 |
| 40 até 50, +50 | EXCELENTE PROTEÇÃO | 40 , 45 , 50 , 50+ |

Em relação ao processo de tingimento, é possível comparar o substrato têxtil antes tingimento e pós-tingimento. Dessa maneira, ocorreu a avaliação de metais pesados norma NM-300-3, conforme Tabela 5, em substratos têxteis tintos cujos valores foram abaixo recomendados. Esses valores corroboram para o grau de toxicidade, importante na cadeia têxtil.

Tabela 2. Sistema de Transferência e Alteração de Solidez da cor à lavagem – NBR ISO 105 C06 B1M:2010 e Solidez da cor à luz - ISO 105 B02:1994.

| Amostras | Solidez da cor à lavagem – NBR ISO 105 C06 B1M:2010 | | Solidez da cor à luz - ISO 105 B02:1994 |
|---|--|-----------|---|
| | Transferência | Alteração | Alteração |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Algodão sem fixador | Lã=5 Acrílico=5 Poliéster=5 Poliamida=5 Algodão=5 Acetato=5 | 1 | 2 |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Algodão com fixador | | 2 | 2 |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Seda sem fixador | | 2 | 2 |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Seda com fixador | | 2 | 2 |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Lã sem fixador | | 1 | 2 |
| 2% Corante Dipteryx (Baru): substrato Lã com fixador | | 3 - 4 | 2 |

Tabela 4. Valores de Transmittância (%) para faixa de UVA (400 a 315nm) e UVB (315 a 290nm) da amostra analisada. Cálculos baseados nas fórmulas da Norma AS/NZS 4399:1996.

| Substrato têxtil | T% (UVA) | T% (UVB) | Normalizado | Classificado | Média |
|------------------|----------|----------|-------------|--------------|-------|
| CO PT Branca | 33,1817 | 24,9296 | 0 | 0 | 00 |
| CO 2% Baru | 2,9247 | 2,6634 | 30 | 30 | 35 |
| SK PT Branca | 52,1851 | 31,993 | 0 | 0 | 00 |
| SK 2% Baru | 7,4979 | 4,4066 | 15 | 15 | 18 |
| WO PT Bege | 8,2322 | 3,2756 | 20 | 20 | 24 |
| WO 2% Baru | 0,6352 | 0,3456 | 165 | 50+ | 258 |

Tabela 5. Quantificação de metais por Absorção Atômica com forno de Grafite e Gerador de hidretos, Método de digestão norma Extração de metais pesados solúveis em têxteis NM-300-3.

| Substrato Têxtil | Elementos | Concentração (mg Kg ⁻¹) | Limite de Quantificação (mg Kg ⁻¹) |
|---|-----------|-------------------------------------|--|
| CO PT Branca, CO 2% Baru, SK PT Branca, SK 2% Baru, WO PT Bege e WO 2% Baru | Mercúrio | <0,25 | 0,25 |
| | Cromo | <5,0 | 5,0 |
| | Cádmio | <2,5 | 2,5 |
| | Chumbo | <5,0 | 5,0 |
| | Bário | <50,0 | 50,0 |

Conclusões

O processo de aplicação do corante baru em substratos têxteis é um processo sustentável, que consiste no tingimento com temperaturas menores. O corante tem um diferencial em sua tonalidade que se difere de tons pastéis (cores terrosas) apresentado pela maioria de corantes naturais.

Em relação à solidez, à lavagem e à luz, dependendo do mercado ao qual se destina o artigo têxtil, recomendam-se estudos com fixadores naturais e os ensaios metroológicos para que o consumidor final tenha consciência da qualidade do produto.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Metrologia do Instituto Senai de Tecnologia Têxtil do Senai Cetiqt (IST Têxtil – Senai Cetiqt), a parceria com o SENAI do Paraná Unidade Londrina e a confiança depositada pela empresa Biodiversité na equipe.

Referências

1. Deloitte. Fashioning Sustainability, 2013. Disponível em <http://www.deloitte.com/assets/Dcom-Denmark/Local%20Assets/Documents/Din_branche/Tekstil_og_beklaedning/CSRFashion.pdf>. Acesso em: 15 out. 2013.
2. ONG FORUM FOR THE FUTURE. Fashioning Sustainability, 2007. Disponível em <<http://www.forumforthefuture.org/project/fashioning-sustainability/overview>>. Acesso em: 27 set. 2013.
3. De Jager, T. L.; Cockrell, A. E.; Du Plessis, S. S. Ultraviolet Light Induced Generation of Reactive Oxygen Species. In: Ultraviolet Light in Human Health, Diseases and Environment. Springer, Cham, 2017, p. 15-23.
4. MELO, M.M.; RIBEIRO, C.S.C. Novas Considerações sobre a Fotoproteção no Brasil: Revisão de Literatura/New Considerations on the Photoprotection in Brazil: Literature Review. Revista ciências em saúde, 2015, v. 5, n. 3, p. 80-96.
5. Araujo, M.E.M: Corantes naturais para têxteis – da Antiguidade aos tempos modernos. Conservar Patrimônio, n.3 e 4, Universidade de Lisboa, 2005.

Adriano A. Passos^{1*}, Joyce S. Q. Guillen² & Ivânia M. L. Donato³

¹Senai Cetiqt - Instituto Senai de Inovação em Biossintéticos.

²Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, FCFUSP.

³Senai Cetiqt - Instituto Senai de Tecnologia em Têxtil e Confecção.

* E-mail: apassos@cetiqt.senai.br

Avaliação Técnico-Econômica da Produção de Ácido-Succínico Via Fermentação Anaeróbica

Brenda M. Monteiro, Ariel B. Berti, Jiveison G. S. S. Maia & João B.V. Bastos

O ácido succínico é uma molécula em evidência no cenário mundial por seu potencial para se tornar um building block renovável, no entanto estudos envolvendo avaliações técnico-econômicas de sua produção ainda são escassos na literatura. O presente estudo utiliza uma metodologia desenvolvida e aplicada pelo Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos, que estima os custos de capital e operacional de plantas industriais a partir de simulação computacional para estimar um preço mínimo de venda considerando uma taxa de retorno para o capital investido. A metodologia se mostrou eficiente uma vez que preço estimado ficou próximo ao preço praticado no mercado.

Palavras Chave: *ácido succínico; simulação de processos; avaliação técnico-econômica.*

Succinic acid is a molecule in evidence on the world stage for its potential to become a renewable building block; however, studies involving technical economic evaluations of its production are still scarce in the literature. The present study uses a methodology developed and applied by the Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos, which estimates the capital and operational costs of industrial plants from computational simulation to estimate a minimum selling price considering a rate of return for invested capital. The methodology proved to be efficient since the estimated price was close to the market price.

Keywords: *succinic acid; simulation process; technical economic evaluation.*

Introdução

O petróleo ainda é a principal fonte mundial de matéria-prima para a produção dos mais diversos produtos químicos. No entanto, problemas ambientais relacionados a emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE) e a conhecida instabilidade nos preços do petróleo têm motivado o desenvolvimento de cadeias produtivas alternativas – baseadas em recursos renováveis¹.

O ácido succínico é convencionalmente produzido a partir da hidrogenação do anidrido maleico ou obtido como subproduto na produção do ácido adípico². Todavia, ele também é produzido pela via glicolítica para obtenção de energia, tornando-o um candidato para produção por meio de um processo fermentativo, por ser um importante intermediário do ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) que acontece em todos os organismos que realizam respiração celular³. Em 2004, o Departamento de Energia dos Estados Unidos apontou o ácido succínico como um building block de grande potencial capaz de ser produzido a partir de açúcar⁴.

Existem pelo menos duas rotas metabólicas que levam à produção do ácido succínico no ciclo do ácido tricarboxílico: a via redutora e a via oxidativa. A via redutora é ativada preferencialmente sob condições anaeróbicas, em que o succinato é formado por meio de diversos compostos intermediários, incluindo oxaloacetato e malato. Já em condições aeróbicas, a via oxidativa é preferencialmente ativada e o succinato é formado pelos intermediários oxaloacetato e citrato.

O aumento da demanda mundial por produtos químicos verdes incentivou o uso do ácido succínico de base biológica em várias aplicações, particularmente, na produção de bioplásticos, como o succinato de polibutileno (PBS). Além disso, o ácido succínico pode ser utilizado diretamente ou ser precursor de diversos produtos químicos como butano-1,4-diol (BDO). Ademais, está relacionado à produção de tintas, corantes, revestimentos, resinas, podendo ainda ser empregado no setor farmacêutico, alimentício, de cosméticos, entre outros.

Há quatro empresas disputando a posição de liderança com relação à produção do ácido succínico por fermentação

direta a partir de açúcares, sendo elas: Reverdia (Joint Venture 50:50 Roquete/DSM); Succinity (Joint Venture 50:50 BASF/Corbion Purac); BioAmber e Myriant⁵. Todas elas têm em comum o uso de um micro-organismo para a produção do diácido. As tecnologias diferem no tipo de micro-organismo (bactérias ou leveduras), nas condições do processo de fermentação (como o pH) e no processo de recuperação do diácido.

A Myriant e a Succinity desenvolvem a produção em bactérias, sendo os hospedeiros *Escherichia coli* e *Basfia succiniciproducens*, respectivamente. Já a Reverdia e a BioAmber usam leveduras nos processos, sendo utilizado *Saccharomyces cerevisiae* e *Issatchenkia orientalis*, respectivamente. A BioAmber possui uma parceria com a Cargill para o desenvolvimento da levedura utilizada no processo.

Entretanto, análises técnico-econômicas rigorosas devem ser realizadas para que o ácido succínico obtido pela rota bioquímica torne-se um processo economicamente viável e competitivo em relação à rota petroquímica. Além disso, a tecnologia de produção de ácidos orgânicos a partir de fontes renováveis, ainda está em desenvolvimento, desse modo, há muitas oportunidades para melhoria dos processos e redução dos custos.

Portanto, este trabalho colabora com a literatura fornecendo custos detalhados do processo de produção de ácido succínico via rota fermentativa anaeróbica a partir de uma análise técnico-econômica. O presente estudo utiliza uma metodologia desenvolvida e aplicada pelo Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos capaz de estimar os custos de capital e os custos operacionais de plantas industriais, a partir de simulação computacional, utilizando softwares comerciais. Com isso, é possível sugerir um preço mínimo de venda para o ácido succínico, considerando uma taxa anual de retorno do capital investido fixada em 15% em 20 anos de projeto. Além disso, a metodologia proposta possibilita quantificar o impacto de melhorias, podendo auxiliar investidores na tomada de decisões em um estágio inicial de projeto, sendo especialmente úteis para direcionar esforços de pesquisa e desenvolvimento para produção de ácido succínico via rota fermentativa.

Metodologia

A metodologia desenvolvida e adotada pelo Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos para a realização de avaliações técnico-econômicas de processos químicos e bioquímicos está baseada na pesquisa de artigos, patentes, notícias especializadas, consultas com especialistas e conhecimentos de engenharia. A Figura 1 ilustra tal metodologia utilizada para descrever o processo de conversão de uma dada matéria-prima em produtos de interesse, incluindo o fluxograma, a modelagem e análise econômica do processo. Esta metodologia permite avaliar e comparar processos industriais com base em índices técnicos e preço mínimo de venda do produto final.

Os fluxogramas concebidos servem de referência para construção das simulações de processo utilizando o Aspen Plus® Versão10, software comercial de propriedade da Aspen Technology®. Os simuladores de processos químicos constituem-se como uma importante ferramenta para o engenheiro, tanto na etapa de projeto quanto na operação⁶, pois apresentam rigor matemático na descrição de fenômenos físicos complexos aliados a uma interface intuitiva. Com auxílio desse software é possível realizar o balanço de massa e de energia utilizando modelos termodinâmicos rigorosos para as várias operações unitárias contidas nos projetos conceituais das plantas. Esses balanços são especialmente úteis para dimensionamento dos equipamentos e estimativas de consumo de matéria-prima e utilidades.

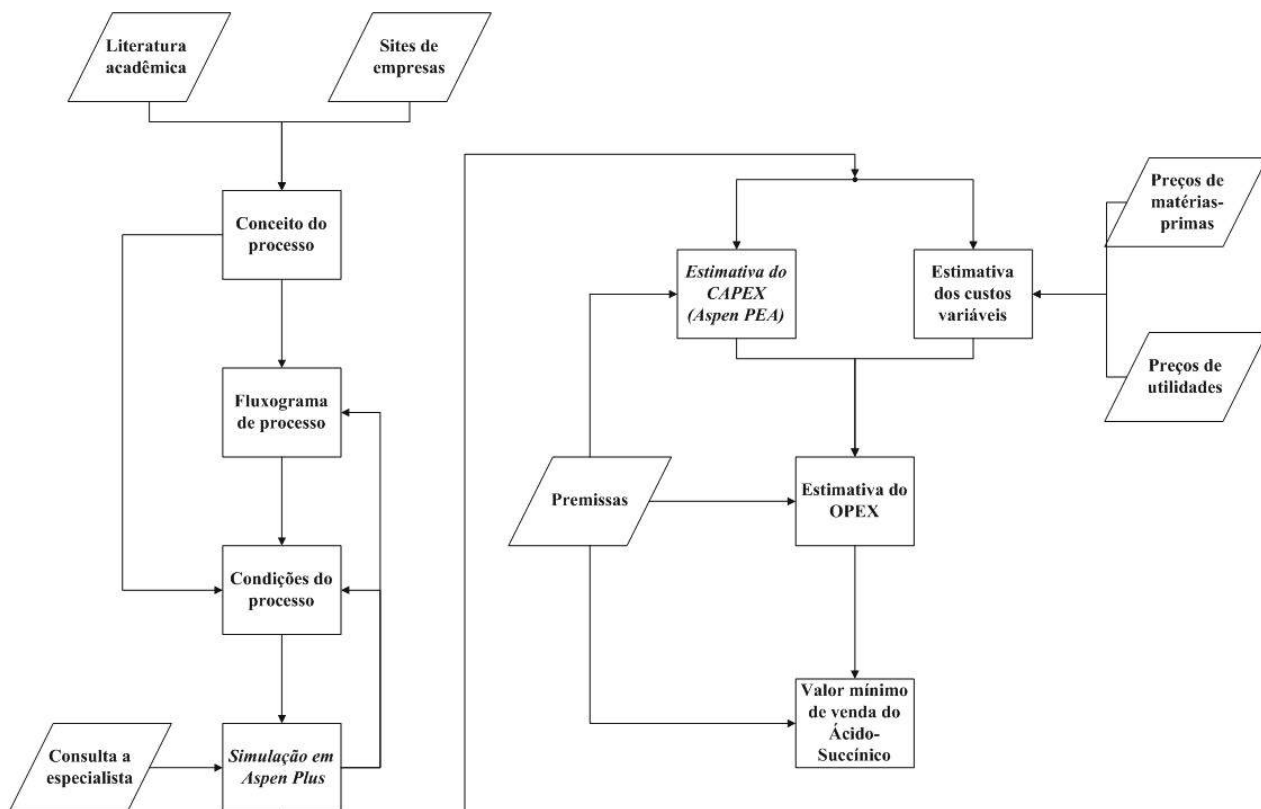


Figura 1. Fluxo de conceito da metodologia aplicada.

A estimativa dos custos de equipamentos necessários à implementação do processo é realizada com auxílio do Aspen Process Economic Analyzer® Versão 10, software também pertencente a Aspen Technology®, cuja base de custos própria é atualizada anualmente. Para estimativa do custo de instalação da unidade de processo, usualmente chamado de CAPEX (Capital Expenditures), o software considera, além dos custos diretos com a aquisição de equipamentos, custos diretos e indiretos associados à montagem da unidade como, por exemplo, mão de obra, tipo de solo, isolamento térmico, cabeamento, entre outros. Especificamente para o processo descrito no presente estudo, a base de custos utilizada foi referente ao primeiro trimestre de 2016 e na América do Norte.

Já os custos operacionais da unidade, usualmente chamados OPEX (Operational Expenditures), são estimados com base nos resultados de balanços de material e de energia, além dos princípios gerais de engenharia econômica⁷. O OPEX é composto por custos variáveis e fixos sendo os primeiros relacionados a consumo de matéria-prima e utilidades e o segundo associado aos custos com mão de obra, manutenção, entre outros. Os créditos conseguidos com a venda dos subprodutos são abatidos dos custos variáveis.

A partir das estimativas de CAPEX e OPEX, é possível obter os custos de obtenção de um determinado intermediário de síntese, ou no caso do ácido succínico, um produto com valor comercial, determinar o valor mínimo de venda desse produto (também conhecido por Product Value – PV) a partir de uma taxa de interesse anual de retorno.

Impende, ainda, ressaltar que a metodologia adotada segue as diretrizes do Sistema de Classificação para Estimativa de Custos (SCEC) da AACE International. A Tabela 1 fornece um resumo das características das cinco classes de estimativas, sendo o nível de maturidade do projeto a principal característica que determina a classe do projeto em estudo. Na Tabela 1, a maturidade é correspondente à porcentagem da definição de escopo, tal que as avaliações realizadas no Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos pertencem, via de regra, a Classe 5 por estarem baseadas em informações disponíveis publicamente. Contudo, a avaliação aplicada para esse estudo em específico atende estimativas de Classe 4.

SIMULAÇÃO DE PROCESSO

O processo estudado foi estabelecido a partir de patentes requeridas e comercialmente adotada pela empresa Myriant^{9,10,11}. A fermentação é realizada por uma bactéria geneticamente modificada, *Escherichia coli*, que é capaz de produzir ácido succínico em condições anaeróbicas. Para esse micro-organismo a produtividade publicada na patente da Myriant¹⁰ e utilizada neste estudo é de 2,1 g/L/h quando empregada microaeração com 99% de CO₂.

O processo simulado apresenta uma produção de 40 kta de ácido succínico. A produção foi estimada com base em 8.000 horas de operação por ano. O modelo termodinâmico escolhido foi o NRTL (Non-Random Two-Liquid). A unidade industrial foi dividida em três áreas: fermentação, recuperação/purificação e geração de utilidades/armazenamento. Um esquema simplificado da unidade de fermentação é apresentado na Figura 2.

O processo consiste na fermentação da glicose pelo micro-organismo selecionado em fermentadores (1) operando em batelada alimentada, com temperatura de 39 °C e pressão de 1 bar. As reações de conversão da glicose em produtos são apresentadas na Tabela 2.

A concentração de ácido succínico, após 36 horas de fermentação, foi de aproximadamente 78 g/L, obtendo-se um rendimento de 85% m/m (ácido succínico/glicose). O pH do meio deve ser mantido em valores por volta de 6,5-6,9 pela adição de NH₄OH. A adição dessa base faz com que os ácidos produzidos no meio (succínico, acético, málico e pirúvico) tornam-se sais de amônio. Para conectar a etapa de fermentação às etapas posteriores de processo contínuo faz-se necessária uma operação defasada no tempo. Esta defasagem causa um descarregamento sequencial dos fermentadores a um vaso pulmão (2), que alimenta de forma contínua as etapas de separação e purificação do ácido succínico. O caldo da fermentação passa pelos processos de microfiltração (3) e ultrafiltração (4) para a retirada total das células envolvidas na fermentação, tal que essa corrente é destinada para unidade de recuperação/purificação. Um esquema simplificado da unidade recuperação/purificação é apresentado na Figura 3.

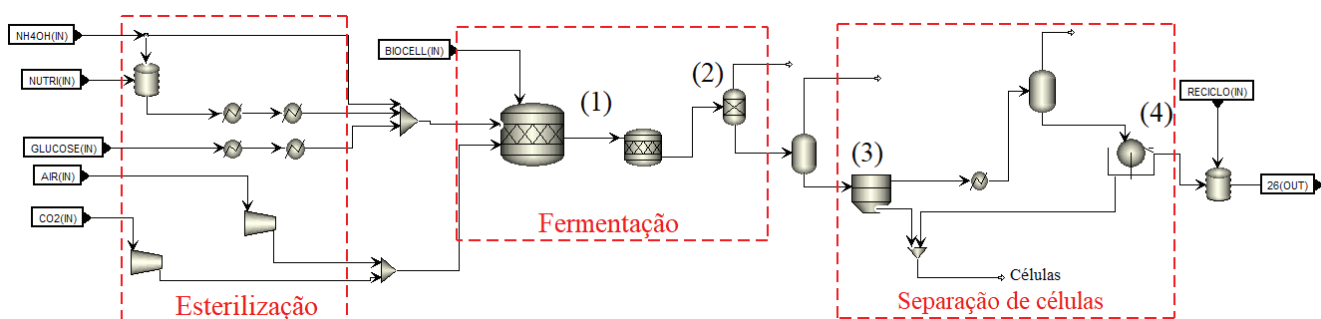


Figura 2. Fluxograma referente à unidade de fermentação.

Tabela 1. Sistema de Transferência e Alteração de Solidez da cor à lavagem – NBR ISO 105 C06 B1M:2010 e Solidez da cor à luz - ISO 105 B02:1994

| Classe de estimativa | Característica Principal | Característica Secundária | | |
|----------------------|--|---|--|---|
| | NÍVEL DE MATURIDADE DAS ENTREGAS E DEFINIÇÃO DO PROJETO Expresso como % da definição completa | USO FINAL Finalidade típica da estimativa | METODOLOGIA Método geralmente utilizado para estimativas | FAIXA DE PRECISÃO ESPERADA Intervalos típicos nas faixas mínimas e máximas |
| Classe 5 | 0% a 2% | Análise da adequação do conceito | Índices de capacidade, modelos paramétricos, julgamento ou analogia | Mín: -20%/-50% Máx: +30%/+100% |
| Classe 4 | 1% a 15% | Estudo da viabilidade | Fatores relativos a equipamentos ou modelos paramétricos | Mín: -15%/-30% Máx: +20/+50% |
| Classe 3 | 10% a 40% | Autorização ou controle de orçamento | Custos unitários semi-detalhados com itens de linha lançados em nível de detalhe de conjunto | Mín: -10%/-20% Máx: +10%/+30% |
| Classe 2 | 30% a 75% | Controle ou licitação/proposta | Custos unitários detalhados com levantamento detalhado obrigatório | Mín: -5%/-15% Máx: +5%/+20% |
| Classe 1 | 65% a 100% | Verificação da estimativa ou licitação/proposta | Custos unitários detalhados com levantamento detalhado | Mín: -3%/-10% Máx: +3%/+15% |

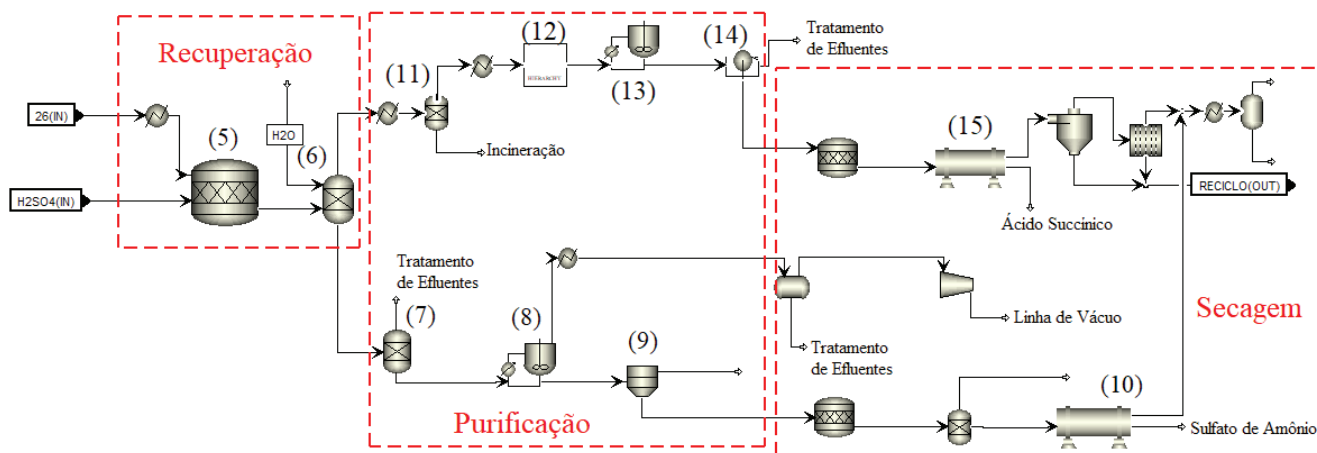


Figura 3. Fluxograma referente à unidade de recuperação/purificação.

Tabela 2. Reações de conversão da glicose em produtos.

| Reação | Conversão da Glicose |
|--|----------------------|
| $3,5 C_6H_{12}O_6 + 3 CO_2 \rightarrow 6 C_4H_6O_4 + 3 H_2O$ | 0,800 |
| $1 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 C_2H_4O_2$ | 0,110 |
| $1 C_6H_{12}O_6 + 2 CO_2 \rightarrow 2 C_4H_6O_5$ | 0,022 |
| $1 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 C_3H_6O_3$ | 0,068 |

A corrente contendo os sais de amônio é misturada com ácido sulfúrico no reator (5) e a corrente obtida é encaminhada a uma coluna de troca iônica catiônica (6) para recuperação do ácido succínico, e conseqüentemente, dos outros ácidos, com formação de sulfato de amônio como subproduto. A corrente de fundo contendo sulfato de amônio passa por um processo de osmose reversa (7) para atingir uma concentração de 160g/L, seguido de uma etapa de formação de cristais (8) a 95 °C, sendo separados por uma centrífuga (9) e enviados ao secador (10). Os cristais de sulfato de amônio após serem embalados constituem um subproduto vendido como fertilizante (créditos).

Já a corrente contendo os ácidos passa por uma etapa de nanofiltração (11) e segue para ser concentrado no

evaporador de multiestágios (12). Este evaporador remove grande parte da água e dos demais ácidos (mais voláteis) atingindo uma concentração de ácido succínico de 420g/L. O concentrado passa por uma etapa de cristalização (13), em que a maior parte dos subprodutos restantes é removida, pois estes não cristalizam. A corrente é enviada para um filtro rotativo à vácuo (14) e então seca em um secador (15) obtendo-se ácido succínico a ser embalado com pureza superior a 99,5%.

Algumas hipóteses simplificadoras foram utilizadas na simulação, tais como: o hidróxido de amônio foi considerado de maneira dissociada; os sais formados pela neutralização dos ácidos formados foram representados pelos próprios ácidos com fórmula química e peso molecular alterado; não foram utilizados modelos cinéticos para a fermentação, e portanto, as reações foram descritas apenas por sua estequiometria e a conversão foi baseada em trabalhos da literatura; o evaporador multiestágios foi simulado utilizando vasos flash, válvulas e trocadores de calor; a osmose reversa foi representada de como um filtro; e as condições de operação exatas da maioria dos equipamentos não são conhecidas. Dessa forma, foram utilizados valores compatíveis com os valores encontrados em patentes e literaturas que atendessem às especificações do projeto^{10,11}.

AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A estimativa de custo de processo é feita a partir de dois grandes custos, o custo de capital (CAPEX) e dos custos operacionais (OPEX).

O CAPEX relaciona-se diretamente com os custos de construção do parque industrial. Geralmente, é subdividido em limites internos de bateria (Inside Battery Limits- ISBL), limites externos de bateria (Outside Battery Limits - OSBL), contingência de processo (equipamentos não previsto) e contingência do projeto^{7,12}.

O custo de compra de todo o equipamento diretamente necessário para fabricar o produto está incluído no ISBL. Além desses custos, também estão incluídos todos os custos de instalação, incluindo material de instalação, tais como, tubulação, instrumentação, construção de bases e/ou fundação, fiação elétrica, pintura, isolamento, etc. Os custos das estruturas ao redor do equipamento para proteção e/ou facilidade de acesso também estão incluídos. O OSBL é constituído por todos os outros equipamentos necessários para o funcionamento da instalação, tais como caldeira a vapor, torre de desmineralização da água, torres de arrefecimento, unidades de aquecimento, instalações de tratamento de resíduos etc. O armazenamento para matérias-primas e produtos também está incluído nos custos OSBL.

Por fim, a contingência do projeto é incluída para cobrir os custos que possam surgir à medida que o projeto evolui. Contemplam flutuações de preços de materiais e mão-de-obra, especificações incorretas de equipamentos, inflação, problemas causados pelo tempo, atrasos e outros imprevistos que possam surgir. A contingência do projeto depende em grande parte da complexidade da planta e da maturidade da tecnologia, identificada durante a pesquisa inicial. No caso do processo proposto neste estudo, a literatura sugere que sua maturidade se refere a um processo industrial novo, além disso, a tecnologia empregada pode ser tida como típica, devido às condições processuais. Com isso, a contingência do projeto de 25% será empregada para cálculo do CAPEX.

As principais premissas utilizadas para a análise de CAPEX do processo proposto estão resumidas na Tabela

3. Destaca-se que, para a avaliação econômica são contabilizadas três áreas: fermentação (ISBL), recuperação/purificação (ISBL) e geração de utilidades/armazenamento (OSBL). Chama-se a atenção para o fato de que área de armazenamento está categorizada como Grade, pois compreende vasos de grande volume e são tipicamente alocados em áreas abertas, diferente da área de fermentação, recuperação/purificação e da área de utilidades que estão categorizadas como Open. Para todas as áreas, o tipo de solo foi argila e o sistema de controle foi do tipo Sistema de segurança instrumentado (SIS).

A dimensão da área e o espaçamento mínimo entre equipamentos foram baseados na Norma Interna (N-1674) da Petrobras¹². O custo operacional (OPEX) representa os recursos necessários à rotina de operação da planta. Este custo é dividido em três categorias: custo variável, custo fixo e despesas gerais. A composição do OPEX é detalhada na Tabela 4.

ANÁLISE TÉCNICA DO PROCESSO

A demanda de utilidades engloba o consumo de água de resfriamento, eletricidade, gás natural e água desmineralizada. Já a demanda de matérias-primas engloba o consumo de glicose, nutrientes, micro-organismos, NH₄OH e ácido sulfúrico. Neste contexto, o consumo de cada utilidade, matéria-prima e subproduto foram normalizados em função do total de ácido succínico obtido, sendo apresentados na forma de coeficientes técnicos. A Tabela 5 sumariza os indicadores de consumo para as principais matérias-primas, utilidades e do subproduto gerados no processo simulado.

ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO

Despesas de capital

Considerando uma planta com capacidade de produção de 40 kta de ácido succínico, operando 8000 horas ao ano, foi possível estimar o CAPEX para as áreas de fermentação (ISBL), recuperação/purificação (ISBL) e geração de utilidades/armazenamento (OSBL), a partir dos valores obtidos no Aspen Process Economic Analyser®. É possível observar na Tabela 6 o detalhamento do CAPEX.

Tabela 3. Reações de conversão da glicose em produtos.

| Área | Tipo de área | Comprimento (m) | Largura (m) | Altura (m) |
|--------------------------|--------------|-----------------|-------------|------------|
| Fermentação | Open | 30 | 30 | 30 |
| Recuperação/ Purificação | Open | 25 | 25 | 15 |
| Utilidades | Open | 35 | 35 | 15 |
| Estocagem | Grade | 50 | 20 | - |

Tabela 4. Principais fatores que impactam o OPEX.

| Fator | Descrição |
|---|--|
| Custos Variáveis | Fatores que variam com a taxa de produção |
| Matéria-prima | Custos de insumos químicos necessários ao processo |
| Utilidade | Custo das utilidades necessárias à operação do processo |
| Créditos | Venda dos subprodutos do processo que possuem valor de mercado. É abatido do custo variável total. |
| Custos Fixos | Fatores não afetados pelo nível de produção |
| Equipe de operação | Custo de mão-de-obra necessária à operação da planta |
| Equipe de supervisão | Custo de mão-de-obra de supervisão |
| Equipe de laboratório | Custo de mão-de-obra de laboratórios e rotinas de análise |
| Equipe de manutenção | Custo de mão-de-obra de manutenção |
| Almoxarifado | Custo de suprimentos diversos que suportam a operação |
| Materiais de manutenção | Custos de materiais associados à manutenção |
| Custos de overhead | Engloba todos os custos associados à operação de instalações auxiliares que suportam o processo de produção. Estes custos incluem folhas de pagamento, serviços de contabilidade, proteção anti-incêndio, serviços médicos etc |
| Impostos e seguros | Custos associados a impostos de propriedade e seguro de responsabilidade |
| Depreciação | Custos associados ao decréscimo do valor da unidade física, como prédios, equipamentos etc. |
| Despesas Gerais | Custos associados a atividades administrativas que não são diretamente relacionadas ao processo de produção. |
| Administração, distribuição e venda, pesquisa e desenvolvimento | Demais despesas |
| OPEX | Custos Variáveis + Custos Fixos + Despesas Gerais |

Tabela 5. Coeficientes técnicos do processo.

| Componente | Coeficientes técnicos |
|----------------------|------------------------------------|
| Glicose | 1,95 ton/ ton de ácido succínico |
| Nutrientes | 45,36 kg/ ton de ácido succínico |
| Micro-organismos | 14,33 kg/ ton de ácido succínico |
| NH ₄ OH | 0,43 ton/ ton de ácido succínico |
| Ácido Sulfúrico | 1,26 ton/ ton de ácido succínico |
| Água de resfriamento | 785,00 ton/ ton de ácido succínico |
| Eletricidade | 550,60 kWh/ton de ácido succínico |
| Gás Natural | 8388,20 kWh/ton de ácido succínico |
| Água desmineralizada | 0,65 ton/ ton de ácido succínico |
| Sulfato de amônio | 0,86 ton/ ton de ácido succínico |

Tabela 6. Detalhamento do CAPEX.

| Componente | Milhões de Dólares | % Custo total BR |
|--|---------------------------|-------------------------|
| Unidade de fermentação | 72,99 | 35,95 |
| Unidade de recuperação/purificação | 28,43 | 14,00 |
| OSBL | 26,43 | 13,02 |
| ISBL+OSBL | 127,85 | 62,97 |
| Contingência do Processo (10% da ISBL+ OSBL) | 12,78 | 6,29 |
| Capital total de processo (CTP) | 140,63 | 69,26 |
| Contingência de projeto | 35,16 | 17,32 |
| CAPEX | 175,79 | 86,58 |
| Capital adicional | 8,79 | 4,33 |
| Capital fixo total (USA) | 184,58 | 90,91 |
| Capital fixo total (Brasil) | 203,04 | 100 |

Vale ressaltar que os valores discriminados na Tabela 6 tanto para as áreas de fermentação e recuperação/purificação quanto para o OSBL contabilizam o total dos custos referentes à aquisição e instalação dos equipamentos cotados em cada uma dessas áreas. Ademais, a contingência de processo é incluída para contabilizar os custos relativos aos equipamentos não previstos e pode ser tido como 10% da soma dos custos de ISBL e OSBL.

Para o Capital Total de Processo obtido, é atribuída à contingência do projeto, no valor de 25%. E por fim,

é atribuído o capital adicional de 5% que pode ser compreendido com um capital de giro, obtendo-se o capital fixo total. Como pode ser observado, o custo de capital fixo total é corrigido para o Brasil utilizando um fator de localização de 1,1 referente ao primeiro trimestre de 2016, sendo este um fator de custo total instantâneo usado para converter um custo de projeto base, de uma localização geográfica para outra¹⁴. Portanto, o capital fixo total estimado para a produção do ácido succínico, no Brasil, é de USD 203,04 milhões. O custo da área de fermentação

é responsável por 35,95% do valor do capital fixo total, o que é atribuído à baixa produtividade do micro-organismo, requerendo fermentadores com grandes volumes.

É importante ressaltar que os dois grupos de equipamentos que têm maior impacto no custo do ISBL são respectivamente: os reatores, que correspondem a 55,5% e os vasos, tanques e silos que juntamente correspondem a 15,4%. A distribuição dos custos relativos ao ISBL da por grupo de equipamentos é apresentada na Figura 4.

Assim como realizado para o ISBL é demonstrado, na Figura 5, a distribuição dos custos relativos ao OSBL por grupo de equipamentos. Vale destacar que a unidade de tratamento de água, corresponde a 52,1% do OSBL, tendo maior impacto nos custos de equipamentos referentes ao OSBL, seguido dos tanques e estocagem que correspondem a 25,7%.

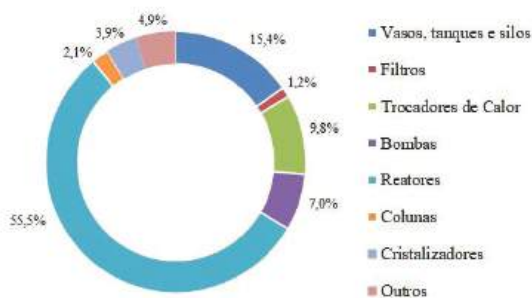


Figura 4. Distribuição do ISBL.



Figura 5. Distribuição do OSBL.

O resultado de USD 175,79 milhões, referente ao CAPEX, obtido neste estudo por meio da metodologia aplicada, quando comparado com o CAPEX de USD 141,5 milhões divulgado pela BioAmber¹⁵ para sua planta de 30 kta, em Sarnia (Ontário, Canadá), apresenta um erro relativo percentual (realizando uma correção para a diferença de capacidades) de 2,82%. Essa disparidade pode estar relacionada às diferenças tecnológicas, uma vez que o processo estudado foi estabelecido a partir de patentes requeridas e comercialmente adotada pela empresa Myriant. Como já mencionado a Myriant emprega a bactéria *Escherichia coli* em sua produção, sendo que esta não é tolerante a pH baixo acarretando em diferenças processuais nas etapas de recuperação/purificação, quando comparado com o processo empregado pela empresa BioAmber que utiliza a levedura *Issatchenkia orientalis* que é tolerante a pH baixo e a alta concentração de ácidos orgânicos. Entretanto, as estimativas forneceram alto grau de precisão, pois para um projeto conceitual, a AACE International^{16,17} estima um erro no CAPEX de -20% a +30% no caso menos conservador e entre -50% a +100% no caso mais conservador.

DESPESAS OPERACIONAIS

O custo operacional (OPEX) representa os recursos necessários à rotina de operação da planta, considerando, por exemplo, o consumo de matéria-prima, venda de produto e funções corporativas e operacionais. Este custo é dividido em três categorias: custo variável, custo fixo e despesas gerais. A composição do OPEX é detalhada na Tabela 7.

Portanto, o OPEX estimado para a produção do ácido succínico é de USD 86,1 milhões ao ano. Dos quais 54,4% é referente ao custo variável, 42,7% é referente ao custo fixo e 2,9% referente a despesas gerais totais. O custo variável é fortemente influenciado por dois componentes: custos de matéria-prima e os créditos. Os custos de matéria-prima totalizam USD 44,3 milhões ao ano, enquanto que os créditos totalizam USD 7,27 milhões ao ano. Já o custo de utilidade totaliza USD 9,24 milhões ao ano. O saldo entre os componentes resulta em custo variável total de USD 46,89 milhões ao ano.

Tabela 7. Detalhamento do OPEX.

| Fator | Quantidade | | Preço | | Milhões de dólares/ ano |
|---|--|----------|------------|---------|-------------------------|
| Custos Variáveis | | | | | |
| Matéria-prima | | | | | |
| Glucose | 9,73 | ton/h | 485,00 | USD/ton | 37,75 |
| Nutrientes | 226,80 | kg/h | 0,01 | USD/kg | 0,02 |
| Células | 71,67 | kg/h | 0,01 | USD/kg | 0,01 |
| Amônia | 2,17 | ton/h | 220,00 | USD/ton | 3,82 |
| Ácido sulfúrico | 6,31 | ton/h | 66,00 | USD/ton | 3,33 |
| <i>Custos de matéria-prima total</i> | | | | | 44,93 |
| Utilidade | | | | | |
| Água de resfriamento | 3.925,00 | ton/h | 0,10 | USD/ton | 3,14 |
| Eletricidade | 2.753,00 | kW | 0,12 | USD/kWh | 2,64 |
| Gás Natural | 41.941,00 | kW | 0,01 | USD/kWh | 3,36 |
| Água desmineralizada | 3,24 | ton/h | 3,96 | USD/ton | 0,10 |
| <i>Custos de utilidades total</i> | | | | | 9,24 |
| Créditos | | | | | |
| Sulfato de amônio | 4,29 | Ton/h | 212,00 | USD/ton | 7,27 |
| <i>Crédito total</i> | | | | | -7,27 |
| Custo variável total | | | | | 46,89 |
| Custos Fixos | | | | | |
| Mão de obra | | | | | |
| Operador | 9 | 5 turnos | 44.3141,81 | ano | 1,99 |
| Supervisor | 2 | 5 turnos | 53.178,46 | ano | 0,53 |
| Equipe de laboratório | 20% da equipe de operação e supervisão | | | | 0,51 |
| Manutenção | 2% do CAPEX | | | | 3,51 |
| <i>Custo de mão de obra total</i> | | | | | 6,55 |
| Custos de materiais | | | | | |
| Almoxarifado | 10% da equipe de manutenção | | | | 0,35 |
| Materiais de manutenção | 2% do CAPEX | | | | 3,52 |
| <i>Custo de material total</i> | | | | | 3,87 |
| Custos Adicionais | | | | | |
| Custos de overhead | 80% do custo de pessoal | | | | 5,24 |
| Impostos e seguros | 2% do CAPEX | | | | 3,52 |
| Depreciação | 10% do CAPEX | | | | 17,58 |
| <i>Custo adicional total</i> | | | | | 26,33 |
| Custo fixo total | | | | | 36,75 |
| Despesas Gerais | | | | | |
| Administração, distribuição, venda e PD&I | 2% dos (custos variáveis+ custos de pessoal + custo de material+ custo fixo adicional) | | | | 2,51 |
| OPEX TOTAL | | | | | 86,1 |

PREÇO MÍNIMO DE VENDA

Como o processo examinado se destina a produzir um produto químico de interesse, é necessário o desenvolvimento de uma análise mais consistente, abrangendo todos os custos acima referidos e com o objetivo de estimar o valor desse produto alvo gerado. Neste contexto, todos os custos estimados são combinados em um único item. O critério de avaliação econômica utilizado foi o preço mínimo de venda do ácido succínico, que é composto por: custos variáveis; custos fixos; despesas gerais e retorno do investimento. O retorno do investimento (ROI) pode ser obtido pela expressão a seguir:

$$ROI = VP(1 + t)^{NP} \frac{t}{(1 + t)^{NP} - 1} \quad (1)$$

tal que a t é a taxa de interesse anual de retorno, NP é o período de tempo em anos, e VP é obtido por meio da divisão do custo total de capital pela capacidade da planta. O retorno de investimento foi calculado considerando uma produção de 40 kta, uma taxa de interesse de 15% ao ano em um período de 20 anos e um custo total de capital de 184,58 milhões de dólares. Dessa forma, foi realizada a avaliação do valor mínimo de venda do ácido succínico por meio da avaliação técnico-econômica do processo de produção. Nessas condições, obtemos um produto que deverá ter um valor comercial de 2891 dólares por tonelada, tal que o retorno de investimento esperado foi de 737 dólares por tonelada. A composição das parcelas que levaram ao preço mínimo de venda para o ácido succínico é demonstrada na Figura 6.

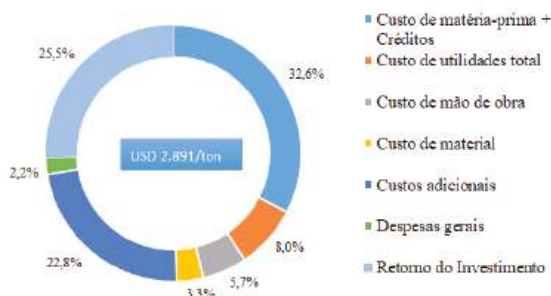


Figura 6. Estimativa do valor mínimo de venda do ácido succínico.

O valor calculado para esta tecnologia é competitivo em relação ao preço do produto no mercado¹⁷, que está entre 2500 USD/ton e 3000 USD/ton. O retorno de investimento, somado aos custos fixos e outras despesas, respondem por cerca de 60% do preço de venda. Isso se deve principalmente ao alto custo de CAPEX frente à capacidade nominal.

Conclusões

O ácido succínico tem sido apontado como um intermediário químico renovável de grande potencial, porém estudos sistemáticos envolvendo avaliações técnico-econômicas de sua produção via processos fermentativos ainda são escassos na literatura. Diante disso, neste trabalho, apresenta-se uma metodologia para a estimativa do custo de capital e operacional de um processo de produção de ácido succínico via fermentação anaeróbica. A partir destes custos, foi possível estimar um preço mínimo de venda, considerando uma taxa de interesse anual de retorno de investimento de 15% em 20 anos. Os resultados evidenciaram que o preço de venda estimado para o ácido succínico produzido a partir da rota renovável simulada pode ser competitivo, quando comparado ao preço de mercado atual. Além disso, a metodologia proposta possibilita quantificar o impacto de melhorias, podendo auxiliar na tomada de decisões em um estágio inicial de projeto.

Referências

1. Kokossis, A.C.; Yang, A. On the use of systems technologies and a systematic approach for the synthesis and the design of future biorefineries. *Computers and Chemical Engineering*, **2010**, 34, 1397–1405.
2. IHS, Succinic Acid from Maleic Anhydride, PEP Review, 2007. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-reviews-succinic-acid-2007.html>>, acessada em julho 2018.
3. Andersson, C. Biobased Production of Succinic Acid by *Escherichia coli* Fermentation, Division of Chemical Engineering, Luleå University of Technology, **2009**.
4. Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A. Top Value Added - Volume I: Results of Screening

for Potential Candidates. Washington: National Renewable Energy Laboratory (NREL), **2004**.

5. Clark, S., Market Research Report: Bio Succinic Acid Market by Application, 2014. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/bio-succinic-acid-market>>, acessada em julho **2018**.
6. Santana, G. C. D. S. Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, **2008**.
7. Turton, R. et al. Analysis, Synthesis, and Desing of Chemical Processes. New Jersey: Pearson Educacion, Inc., **2012**.
8. AACE International. COST ESTIMATE CLASSIFICATION SYSTEM. **2016**.
9. University of Florida, Materials and methods for efficient succinate and malate production, WO 2008/115958, **2008**.
10. Myriant, Improved fermentation process for the production of organic acids. WO 2012/018699, **2012**.
11. Myriant, Purification of succinic acid from the fermentation broth containing ammonium succinate, WO 2011/082378, **2011**.
12. Petrobras. N-1674: Projeto de Arranjo de Instalações Industriais Terrestres de Petróleo, Derivados, Gás Natural e Álcool. CONTEC. [S.l.], **2008**.
13. Towler, G.; Sinnott, R. Chemical Engineering Desing: Principles, Practice and Economic of Plant and Process Desing. Elsevier, Inc., **2008**.Intratec.
14. Plant Location Factors. Disponível em: <<https://www.intratec.us/indexes-and-pricing-data/plant-location-decision>>. Acesso em: 28 de março de **2018**.
15. BioAmber. BioAmber Sarnia Plant Opening – Media Release. **2015**.
16. Intratec. Utilities Cost Data, 28 março 2018. Disponível em: <<https://www.intratec.us/indexes-and-pricing-data/utilities-cost-data-store>>, acessada em março **2018**.
17. Morales M., Ataman M., Badr S., Linster S., Kourlimpinis I., Papadokonstantakis S., Hatzimanikatis V., Hungerbühler K., Sustainability assessment of succinic acid production technologies from biomass using metabolic engineering, *Enrg. & Env. Sci* **2016**, 9, 2669-2926.

Brenda M. Monteiro^{1,2*}, Ariel B. Berti^{1,2}, Jeiveison G. S. S. Maia^{1,3} & João B.V. Bastos^{1,2}

¹Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos, Rio de Janeiro, Brasil

²Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

³Programa de Engenharia Química /COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: brenda.moore.monteiro@gmail.com

Produção de Ácido D-Lático por Rota Fermentativa e Hidrólise Enzimática a partir de Matéria-Prima Lignocelulósica

Mateus K. Rodrigues, Michelle Reich, Flávia D. Pimenta. & Marta C. Picardo

O presente trabalho estuda o processo de produção de ácido lático a partir de biomassa lignocelulósica. Com auxílio do software Microsoft Excel, foi realizado o balanço material a fim de se obter o rendimento global do processo. Foi realizado estudo de cenários alternativos para avaliar o impacto do rendimento da etapa de hidrólise enzimática no rendimento global e parcial (considerando apenas a fração celulósica) em ácido lático. O melhor rendimento em ácido lático a partir de bagaço de cana, quando só a fração celulósica da biomassa é considerada, equivale a 84,74%.

Palavras-chave: *ácido lático; balanço material; matéria-prima lignocelulósica.*

The present work studies the lactic acid production process based on lignocellulosic biomass. Material balance relative to the stages of production was made to calculate the global yield of the process. Scenario Manager was used to evaluate the impact of the enzymatic hydrolysis efficiency in the global yield. The best yield regarding only the cellulosic fraction of the biomass achieved using sugarcane bagasse as feedstock was 84.74%.

Keywords: *lactic acid; material balance; lignocellulosic feedstock.*

Introdução

Os bioprocessos, de forma geral, são caracterizados por apresentarem soluções inovadoras para a produção de substâncias químicas e processos mais limpos. Vários dos conceitos de Biotecnologia definidos se referem ao uso de elementos orgânicos vivos em processos de produção de bens ou de prestação de serviços¹. Entre os produtos que são de possível obtenção por estes meios, destaca-se o ácido láctico.

O ácido láctico pode dar origem a diversas moléculas de interesse industrial, entre elas, o PLA, o ácido propiônico e o propilenoglicol. Por apresentar essa característica, é comum denominá-lo como um “bloco de construção”. Além de sua aplicabilidade como ácido láctico em si, suas derivações também justificam sua produção em grande escala. É um ácido orgânico de grande importância no setor industrial, principalmente, nos setores farmacêutico, de alimentos, de cosméticos, de polímeros, de metais galvanizados, petrolífero, têxtil e agroquímico. O setor que apresenta maior crescimento na demanda de ácido láctico é o de polímeros devido ao seu uso como monômero para a produção de poli (ácido láctico), também chamado de PLA².

O uso de resíduos provenientes da agricultura e do setor agroindustrial, ambos de composição lignocelulósica, são de grande interesse e relevância para a Biotecnologia Moderna, uma vez que não dependem da expansão territorial da área de cultivo. A maior parte da biomassa residual gerada no Brasil provém da cana-de-açúcar¹.

Tendo em vista o interesse industrial no uso de biomassa residual como matéria-prima e o extenso portfólio de produtos derivados do ácido láctico, o presente trabalho propõe um processo de produção do ácido D-láctico a partir de material lignocelulósico. Inicialmente, o bagaço de cana foi utilizado como matéria-prima, porém, um estudo foi feito para avaliar o emprego de outros tipos de biomassas. O rendimento do processo foi obtido por meio do balanço material e a capacidade produtiva da planta proposta será avaliada conforme comparação com outras unidades produtoras.

Metodologia

A composição mássica do bagaço de cana utilizada para fazer o balanço de massa principal é uma média das composições relatadas por Silva³ e Souza⁴. As cinzas e os extrativos não foram levados em consideração no balanço de massa, em razão de serem vistos como inertes. A composição média pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da biomassa (% em massa)

| | |
|--------------|-------|
| Celulose | 45,3% |
| Hemicelulose | 29,2% |
| Lignina | 19,2% |

Os resultados dos balanços de massa das etapas do processo foram descritos e analisados com base nessa composição. Posteriormente, os valores obtidos foram comparados a outros tipos de biomassas lignocelulósicas para isso, fez-se o uso da ferramenta “Gerenciamento de Cenários” do software Microsoft Excel.

Visto que o trabalho visa à obtenção do rendimento global, não foram levados em consideração os balanços energéticos. Os processamentos da fração hemicelulósica e da lignina não foram abordados no balanço de massa. Um fluxograma de processo foi feito no software SuperPro Designer. Nele, estão representadas as etapas de pré-tratamento, hidrólise, fermentação e eletrodialise. Os cálculos referentes ao balanço de massa foram realizados mediante auxílio da plataforma Microsoft Excel.

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

Dentre as opções de pré-tratamento ácido se optou pelo tratamento químico com ácido diluído. Este processo apresenta vantagens em relação a tratamentos que não são catalisados porque permitem a formação de uma fase líquida (hidrolisado hemicelulósico) rico em xilose⁵.

A biomassa é submetida a um pré-tratamento físico anterior à etapa efetiva de pré-tratamento com ácido diluído. O pré-tratamento físico consiste na cominuição da biomassa através de um moinho de facas de modo a facilitar

as etapas posteriores. A biomassa, então, é direcionada à um reator alimentado com ácido clorídrico em que ocorrerá a remoção parcial da fração hemicelulósica, de modo a hidrolisá-la.

As condições para o pré-tratamento ácido foram definidas com base na pesquisa desenvolvida por Betancur⁵. Tais condições são: relação sólido/líquido (S:L) de 1/2,8 (g/ml), tempo de exposição de 27 minutos e temperatura de 121°C. O rendimento em relação à hidrólise da hemicelulose obtido experimentalmente por Betancur⁵ através dessas condições foi de 60,24%.

A corrente proveniente do reator passa por um processo de prensagem e lavagem (filtro-prensa) durante 120 minutos, até que se retire a fração hemicelulósica e que se garanta a remoção dos compostos presentes nos interstícios da celulignina⁶. Ao ser processada pelo filtro-prensa, a celulignina (parte sólida) é enviada para a etapa de pré-tratamento básico, enquanto a hemicelulose hidrolisada pode ser armazenada ou seguir para outra unidade de processamento, visto que apresenta xilose em sua composição, açúcar de grande importância para a área biotecnológica⁷.

Como visto anteriormente, o pré-tratamento ácido se propõe a remover parte da hemicelulose da biomassa. Espera-se, então, que a porcentagem de hemicelulose na biomassa após o processo seja menor.

Essa etapa é ilustrada pela Figura 1 e apresenta duas correntes de entrada, a corrente “Biomassa” e a corrente “HCl”, que contém a biomassa lignocelulósica e o ácido clorídrico, respectivamente. Após ser processada pelo filtro-prensa, essa corrente se desmembrará em uma fração líquida, que contém hemicelulose hidrolisada e a fração sólida de nome “Celulignina”.

Para determinar o quanto de hemicelulose está presente na corrente “Hidrolisado Hemicelulósico” foi realizado o seguinte cálculo:

$$\begin{aligned} &\text{Quantidade de Hemicelulose Hidrolisada} && (1) \\ &= \text{Quantidade de Biomassa} \times \text{Fração de Hemicelulose} \times \text{Rendimento} \end{aligned}$$

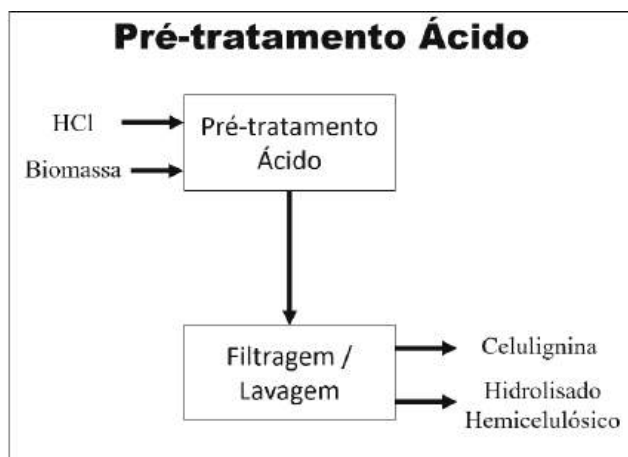


Figura 1. Diagrama de blocos da etapa de pré-tratamento ácido.

Para calcular a quantidade de hemicelulose ainda presente na biomassa após essa etapa de pré-tratamento, é necessário subtrair a quantidade de hidrolisado pela quantidade inicial de hemicelulose presente na biomassa. As quantidades de celulose e lignina não se alteram, visto que não são removidas de forma substancial por este pré-tratamento.

Em relação à massa necessária de ácido clorídrico, como a proporção está definida em percentual peso/peso, o cálculo foi o seguinte:

$$\begin{aligned} &\text{Quantidade Necessária de HCl} && (2) \\ &= \text{Quantidade de Biomassa} \times \text{Produção de HCl} \end{aligned}$$

PRÉ-TRATAMENTO BÁSICO

A corrente proveniente do pré-tratamento ácido é direcionada para a etapa de deslignificação, também chamada de pré-tratamento básico. Nele, parte da lignina é removida da biomassa de modo a facilitar a ação das enzimas na etapa de hidrólise enzimática. Essa etapa é realizada em um reator alimentado por uma corrente de hidróxido de sódio, em que ocorre a solubilização parcial da lignina presente na biomassa.

A concentração de NaOH na etapa do pré-tratamento básico foi definida de acordo com os estudos realizados por Rezende⁸, mantendo a temperatura da etapa de pré-tratamento ácido (120°C) por 30 minutos. Os resultados

obtidos mostraram que, ao usar concentrações de hidróxido de sódio de no mínimo 1% (m/v), obtém-se rendimento de 85% em relação à remoção de lignina.

Após o processo de deslignificação, a corrente de saída é enviada a um filtro rotativo a vácuo e a lignina solubilizada é direcionada para uma etapa de concentração (não descrita nesse trabalho), enquanto a fração sólida, composta em sua maior parte de celulose, é enviada à etapa de hidrólise enzimática. A operação de filtração do filtro rotativo a vácuo tem duração de 120 minutos. A fração sólida resultante desse processo de pré-tratamento é denominada como “Celulignina Parcialmente Deslignificada” (CPD). Essa etapa está representada pela Figura 2 e apresenta, como entrada principal, a corrente “Celulignina” proveniente do pré-tratamento ácido. O hidróxido de sódio necessário para o processo de deslignificação é introduzido através da corrente “NaOH”. Após a filtragem, as correntes se dividem em fração sólida, chamada de “Celulignina Parcialmente Deslignificada (CPD)” e fração líquida, composta pela lignina removida da biomassa.

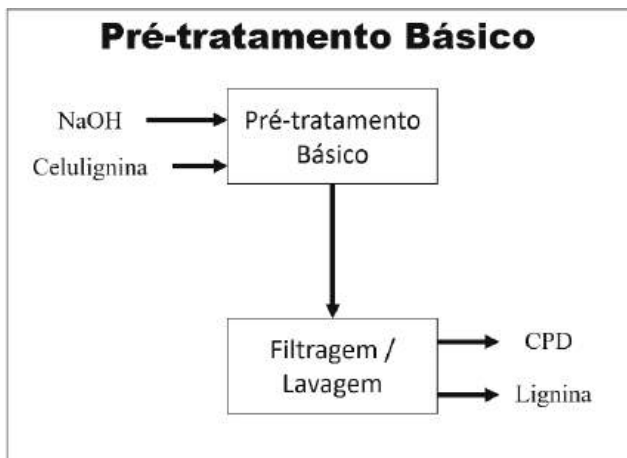


Figura 2. Diagrama de blocos da etapa de pré-tratamento básico.

Como descrito por Rezende⁸, esse processo apresenta rendimento de 85% em relação à remoção da lignina presente na biomassa. Para determinar o quanto de lignina foi removida, foi realizado o seguinte cálculo:

$$\begin{aligned} &\text{Quantidade de Lignina Removida} && (3) \\ &= \text{Quantidade de Celulignina} \times \text{Fração da Lignina} \times \text{Rendimento} \end{aligned}$$

Para calcular a quantidade de lignina ainda presente na biomassa após essa etapa de pré-tratamento, é necessário subtrair a quantidade removida pela quantidade inicial de lignina presente na celulignina. As quantidades de celulose e hemicelulose não se alteram, visto que não são removidas de forma substancial por este pré-tratamento.

Em relação à quantidade necessária de hidróxido de sódio, como a proporção está definida em percentual peso/volume, primeiro é necessário calcular o volume de água necessário para o processo. Para o processo em questão, a relação entre sólidos e líquido definida foi de 1:4, portanto, para calcular a quantidade necessária de água, transformou-se a unidade da quantidade de biomassa de toneladas para quilogramas e, seguindo a proporção, multiplicou-se esse número por 4.

Após mensurada a quantidade de água necessária, calculou-se a massa de hidróxido de sódio exigida por meio da seguinte equação:

$$\begin{aligned} &\text{Quantidade Necessária de NaOH} && (4) \\ &= \text{Quantidade de Água} \times \text{Proporção do NaOH} \end{aligned}$$

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Após as etapas de pré-tratamento, a biomassa tratada (CPD) é endereçada à hidrólise enzimática. Além da corrente proveniente da biomassa, o reator é alimentado pelas enzimas que realizam a hidrólise da celulose em glicose.

A etapa de hidrólise é baseada no trabalho de Méndez Arias et al.⁹ em que uma mistura otimizada de enzimas produzidas pelos fungos *Trichoderma harzianum*, *Penicillium funiculosum* e *Aspergillus niger* foi desenvolvida. Utilizando essa mistura, atingiu-se um rendimento de hidrólise de 91% após 48h de reação enzimática.

As condições para a hidrólise enzimáticas foram definidas por Méndez Arias et al.⁹ e consistem em uma carga enzimática de 10 mg/gcelulose, pH 5, relação sólido/líquido de 1:4 e uma temperatura de 50°C. A corrente resultante do processo é rica em glicose e é enviada à etapa de Fermentação. Denomina-se essa corrente de “Hidrolisado Celulósico”.

Após as etapas de pré-tratamento, a corrente de biomassa tratada (CPD) é direcionada para a etapa de hidrólise. O reator de hidrólise também é alimentado pelas enzimas que atuarão no processo. A corrente resultante dessa etapa é denominada “Hidrolisado Celulósico” e contém açúcares provenientes da hidrólise da celulose. A Figura 3 ilustra a etapa de hidrólise enzimática.

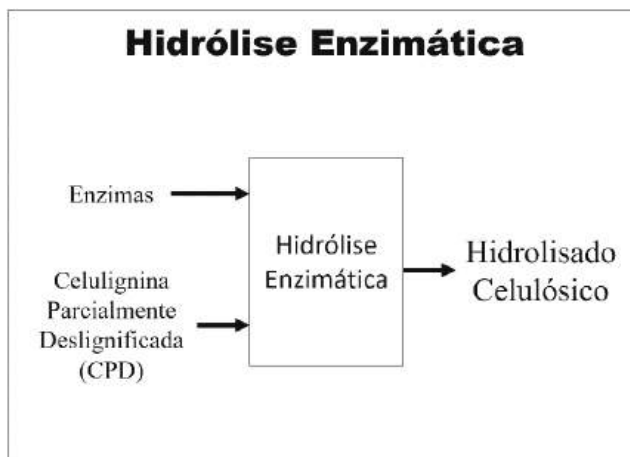


Figura 3. Diagrama de blocos da etapa de hidrólise enzimática.

A carga enzimática definida para esta etapa é de 10 mg/gcelulose, sendo essa celulose a provida pela CPD. É possível, então, por meio da composição da biomassa obtida na etapa anterior, quantificar, em massa, a quantidade de enzimas necessárias. O rendimento desse processo ao utilizar uma mistura enzimática desenvolvida por Méndez Arias et al.⁹ foi de 91%. Para calcular a quantidade de celulose hidrolisada, realizou-se o seguinte cálculo:

$$\begin{aligned} &\text{Quantidade de Celulose Hidrolisada} \\ &= \text{Quantidade de CPD} \times \text{Fração da Celulose na CPD} \times \text{Rendimento} \end{aligned} \quad (5)$$

FERMENTAÇÃO

A etapa de fermentação recebe a corrente de hidrolisado celulósico da etapa de hidrólise enzimática e é alimentada com os nutrientes necessários para o crescimento e ação dos microrganismos. A bactéria *Lactobacillus coryniformis* torquens processa a glicose proveniente da hidrólise da celulose na etapa anterior em ácido láctico. Como a

fermentação acontece em um pH fixo, uma solução de NaOH é adicionada ao meio para controlá-lo. A adição de NaOH tem como consequência a formação de lactato de sódio, sal derivado do ácido láctico produzido¹⁰.

A etapa de fermentação é mantida em 37° C, pH 6,5 e tem duração de 24 h como fora determinado por Moraes¹¹. Será necessária a adição do meio MRS sem presença de glicose no biorreator para o desenvolvimento do microrganismo, a glicose será provida pelo hidrolisado celulósico.

A etapa de fermentação apresenta quatro correntes de entrada: a corrente proveniente da etapa de hidrólise, uma corrente que contém os nutrientes necessários para a fermentação, uma corrente que contém hidróxido de sódio para ajustar o pH e, por fim, uma corrente que contém as bactérias fermentadoras. A etapa de fermentação é ilustrada pela Figura 4.

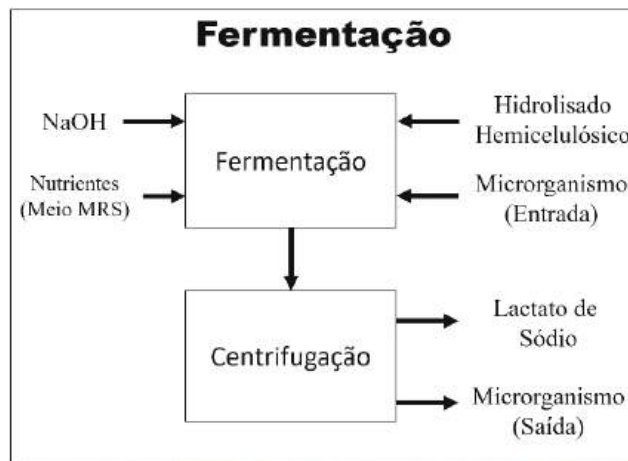
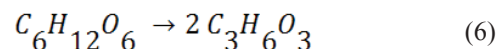
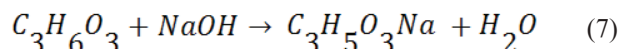


Figura 4. Diagrama de blocos da etapa de fermentação.

Antes de realizar os cálculos de balanço de massa, a estequiometria do processo precisou ser definida. O microrganismo é capaz de processar a glicose de modo que, para cada grama de substrato, é produzido 0,97g de ácido láctico¹¹. A estequiometria para essa transformação é a seguinte:



O pH do sistema tende a cair conforme moléculas de ácido láctico são formadas, para mantê-lo estável é necessária a adição de hidróxido de sódio. Essa adição resulta na formação de lactato de sódio, considerou-se que essa reação apresenta rendimento ideal. Tratando-se de uma reação de neutralização simples, a estequiometria é a seguinte:



A partir da associação entre as duas estequiometrias, é possível calcular a quantidade de lactato de sódio produzido ao final do processo e a quantidade necessária de hidróxido de sódio. A corrente de saída é direcionada para uma centrífuga, em que são separados os microrganismos do sobrenadante.

A quantidade de nutrientes necessários pode ser calculada por meio da concentração do meio MRS (sem glicose) e do volume útil do fermentador, conforme a seguinte equação:

$$\text{Massa} = \text{Concentração} \times \text{Volume Útil} \quad (8)$$

A partir da Equação 8, é possível calcular a quantidade necessária de cada componente do meio de forma separada.

ELETRODIÁLISE

Dentre os processos de recuperação do ácido láctico optou-se pela eletrodialise. A eletrodialise é um processo eficiente e limpo quando comparado a outros métodos de recuperação de ácido láctico utilizados, visto que não há produção de sal como subproduto¹².

Essa etapa visa recuperar o ácido láctico transformado em lactato de sódio na etapa de fermentação. No final do processo, espera-se ter uma corrente de saída de ácido láctico e outra de hidróxido de sódio.

Dentre os processos de eletrodialise descritos pela literatura, o desenvolvido por Kim & Moon¹⁰ se destaca por apresentar taxa de recuperação de 96% em relação à recuperação do ácido láctico e 93% em relação ao hidróxido de sódio.

O sobrenadante resultante da etapa de fermentação seguirá para a etapa de eletrodialise, em que foram obtidos,

em duas correntes separadas, o ácido láctico e o hidróxido de sódio. Essa etapa está representada pela Figura 5.

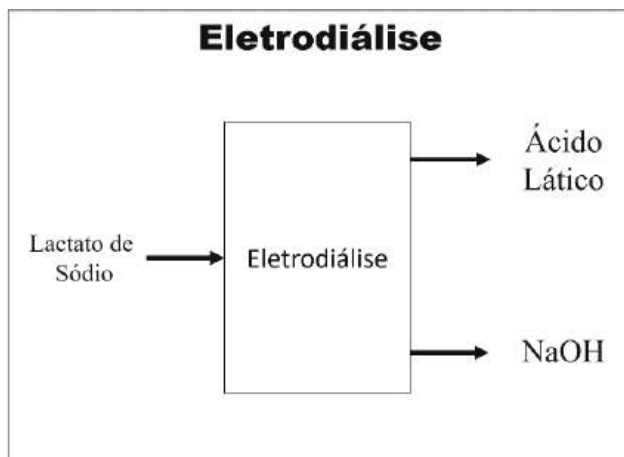
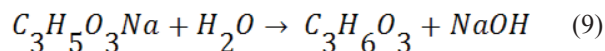


Figura 5. Diagrama de blocos da etapa de eletrodialise.

A estequiometria para essa etapa é inversa à formação de lactato de sódio na etapa de fermentação, e descrita a seguir:



Conforme Kim & Moon¹⁰, a taxa de recuperação do NaOH desse processo é de 93%, já a de ácido láctico é de 96%. Para calcular as quantidades recuperadas de ambos os compostos é preciso realizar os cálculos estequiométricos e levar em consideração a taxa de recuperação de cada composto.

CÁLCULO DE RENDIMENTO

Por meio do balanço de massa do processo, será possível saber a quantidade de ácido láctico produzido e, ao relaciona-lo com a biomassa utilizada inicialmente, obtém-se o rendimento global do processo, conforme a seguinte equação:

$$\text{Rendimento Global do Processo} = \frac{\text{Ácido Láctico Produzido}}{\text{Biomassa Utilizada}} \quad (10)$$

O cálculo do rendimento somente relacionado à quantidade de celulose presente na biomassa foi obtido

or meio da Equação 11. Nela, relacionamos a quantidade total de ácido láctico produzido, com a fração celulósica da biomassa.

$$\text{Rendimento (Celulose)} = \frac{\text{Ácido Láctico Produzido}}{\text{Biomassa} \times \text{Fração Celulósica}} \quad (11)$$

GERENCIAMENTO DE CENÁRIOS

A ferramenta “Gerenciamento de Cenários” Microsoft Excel permite a criação de vários cenários alternativos, possibilitando analisar como a composição de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica afetaria o rendimento global do processo. Para cada cenário, os valores de composição são alterados, porém, a estrutura do balanço de massa se mantém. Uma gama de cenários foi idealizada abrangendo composições dos diferentes tipos de biomassa relatadas por Silva³. Essa ferramenta gera, como resposta, um relatório que contém o rendimento global atualizado para cada cenário empregado. A Tabela 2 exibe os cenários referentes às composições relatadas por Silva³. Em relação ao bagaço de cana, foi utilizada a média das composições descritas anteriormente.

A partir da obtenção desses dados, é possível realizar um levantamento de quais tipos de biomassa mais se adequam ao processo e analisar, individualmente, as correntes de saída dos outros subprodutos gerados, como o hidrolisado hemicelulósico e a lignina removida.

Resultados e Discussões

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

Foi definido, como base de cálculo, a utilização de 150 toneladas de biomassa inicial. Portanto, obedecendo a composição mássica definida anteriormente (Tabela 1) e analisando cada fração separadamente, a biomassa disponibiliza 67,95 toneladas de celulose, 43,95 toneladas de hemicelulose e 28,8 toneladas de lignina. A etapa de pré-tratamento ácido está representada pela Figura 6.

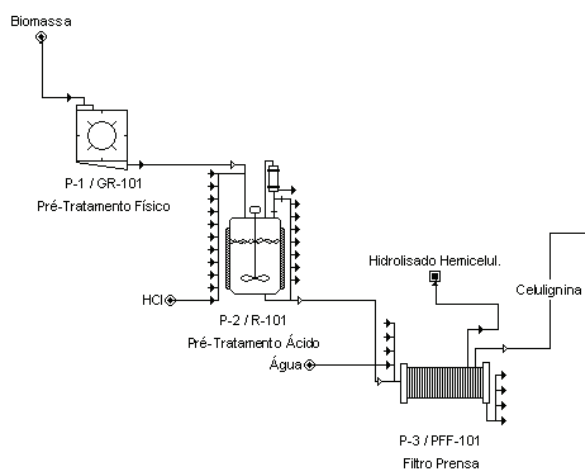


Figura 6. Fluxograma da etapa de pré-tratamento ácido.

Tabela 2. Gerenciamento de Cenários (Biomassa)

| Cenários | Material Lignocelulósico | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
|------------|--------------------------|--------------|------------------|-------------|
| Cenário 1 | Farelo de cevada | 23 | 32,7 | 24,4 |
| Cenário 2 | Sabugo de milho | 31,7 | 34,7 | 20,3 |
| Cenário 3 | Folhas de milho | 37,6 | 34,5 | 12,6 |
| Cenário 4 | Palha de arroz | 43,5 | 22 | 17,2 |
| Cenário 5 | Palha de trigo | 33,8 | 31,8 | 20,1 |
| Cenário 6 | Palha de sorgo | 34 | 44 | 20 |
| Cenário 7 | Casca de aveia | 30,5 | 28,6 | 23,1 |
| Cenário 8 | Eucalyptus grandis | 40,2 | 15,7 | 26,9 |
| Cenário 9 | Eucalyptus globulus | 46,3 | 17,1 | 22,9 |
| Cenário 10 | Bagaço de cana* | 45,3 | 29,3 | 19,2 |

Calculou-se que a quantidade de hemicelulose hidrolisada por este processo foi de 26,5 toneladas. Para esta etapa, são necessárias 3 toneladas de ácido clorídrico. Após a passagem pelo filtro-prensa, ocorre a separação entre fase sólida e fase líquida, representados, respectivamente, pelas correntes “Celulignina” e “Hidrolisado Hemicelulósico”. A corrente “Hidrolisado Hemicelulósico” é composta pela quantidade de hemicelulose hidrolisada, ou seja, 26,5 toneladas. A corrente “Celulignina” é composta pelo restante da biomassa que não foi hidrolisada nessa etapa, totalizando 123,5 toneladas.

PRÉ-TRATAMENTO BÁSICO

A composição da biomassa proveniente da etapa de pré-tratamento ácido é de 67,95 toneladas de celulose, 17,47 toneladas de hemicelulose e 28,8 toneladas de lignina. Para a etapa de pré-tratamento básico, calculou-se o uso de 4,6 toneladas de hidróxido de sódio. Essa etapa está representada pela Figura 7.

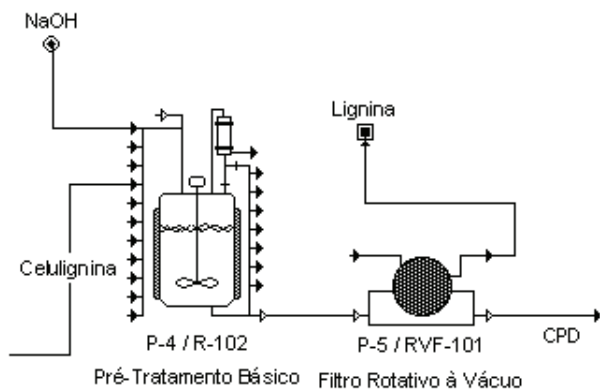


Figura 7. Fluxograma da etapa de pré-tratamento básico.

A quantidade de lignina removida por este processo foi de 24,5 toneladas das 28,8 toneladas presentes na celulignina. Assim como a etapa de pré-tratamento ácido, a corrente é separada em fração sólida e líquida após etapa de filtragem, representadas pelas correntes, “CPD” e “Lignina”, respectivamente. A corrente “Lignina” é composta pela lignina solubilizada, totalizando 24,5 toneladas. A corrente “CPD” é composta pela biomassa

após a etapa de pré-tratamento básico, ou seja, em massa, totaliza 89,7 toneladas.

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A etapa de hidrólise enzimática recebe a corrente “CPD”, resultante das etapas de pré-tratamento. Essa corrente é rica em celulose (75,71 %), componente que será hidrolisado em glicose, substrato da etapa de fermentação. A etapa de hidrólise enzimática está ilustrada na Figura 8.

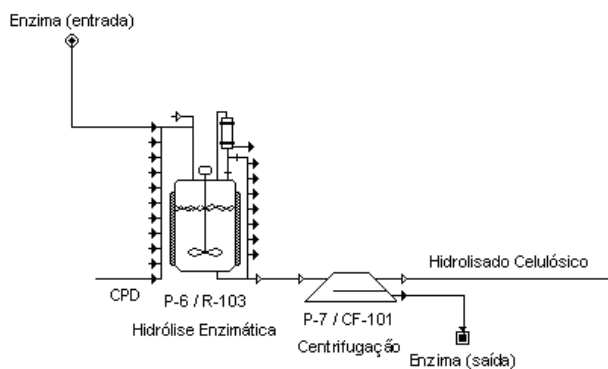


Figura 8. Fluxograma da etapa de hidrólise enzimática.

Analisada separadamente, a quantidade de celulose presente na corrente “CPD” corresponde a 67,95 toneladas. Considerando que a hidrólise atinja rendimento máximo, espera-se que 91% da celulose presente na biomassa seja hidrolisada, dessa maneira, a massa de glicose disponível na etapa de fermentação é de 61,8 toneladas. A quantidade necessária de carga enzimática para processar essa celulose corresponde a 680 kg, obedecendo à razão da carga enzimática de 10mg/gcelulose relatada por Méndez et al.⁹.

O efeito da etapa de pré-tratamento é fundamental para que se obtenha um rendimento alto na etapa de hidrólise enzimática. Caso a hidrólise seja feita sem nenhum tipo de pré-tratamento, o rendimento, na maioria dos casos, não ultrapassa 20%, porém, como consequência de uma biomassa tratada especialmente para essa etapa, é possível atingir rendimentos maiores que 90%¹³.

FERMENTAÇÃO

A etapa de fermentação é responsável pela produção de ácido láctico, contudo, incorpora-se hidróxido de sódio ao

meio para regular seu pH. Este procedimento ocasiona a formação de lactato de sódio, sal derivado do ácido láctico. A etapa de fermentação está representada pela Figura 9.

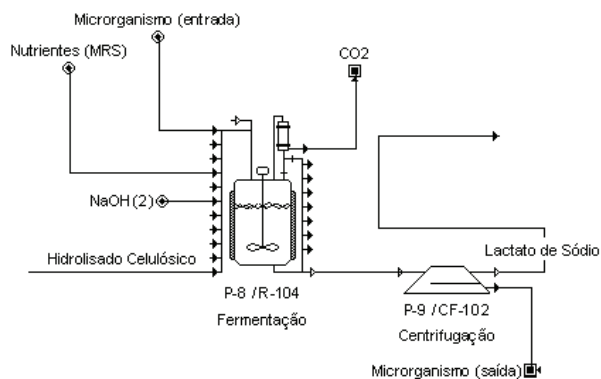


Figura 9. Fluxograma da etapa de fermentação.

O estudo feito por Moraes¹¹ retrata concentração de 42,8 g/L relativa à glicose presente no meio. Esse fator, associado à quantidade de glicose aplicada ao reator, imprime que o volume útil total da fermentação seja de, aproximadamente, 1450 m³. Para suportar esse volume, sugere-se o uso de 3 reatores de 500 m³.

As massas necessárias de cada componente do meio MRS, considerando volume total de 1450 m³, estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Massas referentes ao meio MRS

| Componente | Massa (toneladas) |
|---------------------|-------------------|
| Peptona | 14,4 |
| Extrato de Carne | 14,4 |
| Extrato de Levedura | 7,2 |
| Polisorbato 80 | 1,4 |
| Citrato de Amônio | 2,9 |
| Acetado de Sódio | 7,2 |
| Sulfato de Magnésio | 0,14 |
| Sulfato de Manganês | 0,07 |
| Fosfato Dipotássico | 2,9 |

Levando em consideração um rendimento fermentativo de 0,97g/gglicose, a massa de ácido láctico produzida pelo microorganismo equivale a 59,98 toneladas. Por meio de cálculos estequiométricos, estimou-se a adição de 26,63 toneladas de hidróxido de sódio no fermentador. Estimou-se, também, que a quantidade resultante de lactato de sódio que corresponde a 74,61 toneladas. O aumento da massa do produto final da etapa de fermentação se deve a incorporação do cátion Na⁺, composto de alta massa atômica, na estrutura do ácido láctico.

ELETRODIÁLISE

Para obtenção do ácido láctico como produto final, é necessária uma etapa de recuperação. A corrente entregue ao equipamento de eletrodialise contém, em sua maior parte, lactato de sódio. O processo de eletrodialise visa recuperar o ácido láctico e o hidróxido de sódio or meio da quebra da molécula de lactato de sódio e posterior recombinação com os íons H⁺ e OH⁻. Essa etapa é ilustrada pela Figura 10.

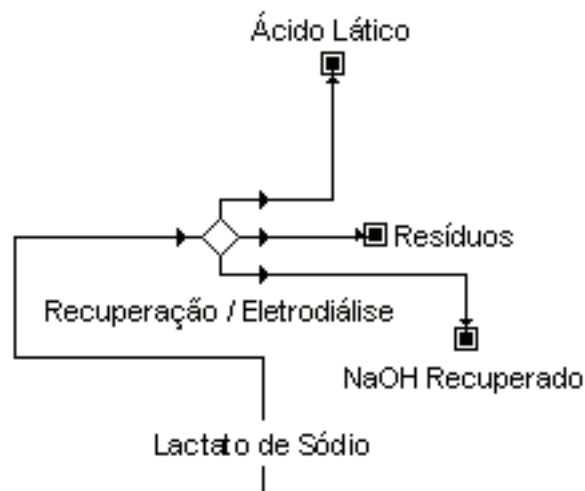


Figura 10. Fluxograma da etapa de eletrodialise.

O rendimento desse processo, conforme Kim & Moon¹⁰, é de 96% em relação ao ácido láctico e 93% em relação ao hidróxido de sódio. Por meio de cálculos estequiométricos, estimou-se que a quantidade de ácido láctico e hidróxido de sódio recuperado corresponde a 57,6 e 24,8 toneladas, respectivamente.

RENDIMENTO AO FINAL DO PROCESSO

Ao final do processo, foram produzidas 57,6 toneladas de ácido láctico a partir de 150 toneladas de bagaço de cana, o que equivale a um rendimento global de 38,39%. Esse rendimento foi calculado com base na quantidade total de biomassa inserida inicialmente no processo, incluindo as frações hemicelulósica e de lignina. Ambos os componentes, embora valiosos para outros processos, não configuram como substrato para a produção de ácido láctico do presente trabalho, reduzindo, assim, o rendimento global relatado. Quando só a fração celulósica da biomassa é levada em consideração, o rendimento é de 84,74%. Como subprodutos, foram obtidas 26,5 toneladas de hidrolisado hemicelulósico e 25,5 toneladas de lignina. O hidróxido de sódio recuperado na etapa de eletrodialise pode ser

reaproveitado na etapa de pré-tratamento básico e/ou na etapa de fermentação.

O tempo de processo total estimado foi de aproximadamente 77,8 horas. As etapas mais demoradas são as de hidrólise enzimática e fermentação, correspondendo a 48 e 24 horas, respectivamente. Esses tempos foram adotados a fim de se obter o maior rendimento possível, caso haja necessidade, pode-se reduzi-los a custo de um menor aproveitamento das etapas correspondentes.

Considerando um tempo de processo total de 77,8 horas, produção final de 57,6 toneladas de ácido láctico e 5040 horas de funcionamento da planta no ano, estima-se capacidade produtiva anual de 3731,4 toneladas de ácido láctico. Para efeito comparativo, a Tabela 4 exibe uma lista de alguns produtores mundiais de ácido láctico.

Tabela 4. Produção mundial de ácido láctico.

| Empresa | Capacidade Anual (t/ano) | Localização da Planta |
|--|--------------------------|------------------------------|
| NatureWorks | 150.000 | Blair, Nebraska (EUA) |
| NatureWorks | 150.000 | Tailândia ou Malásia |
| Purac | 50.000 | Blair, Nebraska (EUA) |
| Purac | 100.000 | Tailândia |
| Purac | 35.000 | Brasil |
| Purac | 55.000 | Espanha |
| ADM | 30.000 | Decatur, Illinois (EUA) |
| Cellulac | 100.000 | Irlanda |
| Galactic | 15.000 | Milwaukee, Wisconsin (EUA) |
| Galactic | 50.000 | Bengbu, China |
| Futtero | 1.500 | Escanaffles, Bélgica |
| ThyssenKrupp Industrial Solutions | 3.000 | Guben, Alemanha |
| Synbra Technology | 1.000 | Suíça |
| Synbra Technology | 5.000 | Etten-Leur, Holanda |
| Musashino Chemical Laboratory, Ltd | 7.000 | Japão |
| Henan Jindan Lactic Acid Technology Co., Ltd. | 200.000 | Província de Henan, China |
| Zhejiang Hisun Chemical | 5.000 | Província de Zhejiang, China |
| Nantong Jiuding Biological Engineering Co., Ltd. | 3.000 | Província de Jiangsum, China |
| Shenzhen BrightChina Industrial Co., Ltd. | 10.000 | Shenzhen, China |
| Tong-Jie-Liang Biomaterials Co. Ltd. | 1.000 | China |

Os substratos utilizados na etapa de fermentação variam de acordo com a localidade da planta, dentre eles, encontra-se a cana-de-açúcar, a beterraba, o trigo e o amido de milho. Nenhuma das empresas citadas acima possuem produção a partir de bagaço de cana ou qualquer outro tipo de biomassa lignocelulósica, porém, as empresas Cellulac, Purac e NatureWorks estão realizando pesquisas para viabilizar essa possibilidade¹⁴.

A capacidade produtiva a partir de bagaço de cana descrita no presente trabalho se encontra em patamar semelhante a algumas relatadas na Tabela 4. Esse tipo de processo é melhor aproveitado quando anexado à outra produção que apresenta, como resíduo, um tipo de biomassa lignocelulósica. Por exemplo, uma biorrefinaria que possui o etanol, a partir de caldo de cana-de-açúcar, como produto principal, pode aproveitar o processo de produção de ácido láctico para empregar o bagaço de cana residual, aumentando, assim, o portfólio da instalação. Além disso, as correntes geradas como subproduto podem ser direcionadas para outras seções da biorrefinaria. O hidrolisado hemicelulósico pode ser aplicado a um processo fermentativo alternativo, que possui a xilose como substrato principal⁷.

GERENCIAMENTO DE CENÁRIOS

Por meio da ferramenta “Gerenciamento de Cenários” do software Microsoft Excel, foi possível testar o uso de diferentes composições de biomassa para o cálculo do balanço de massa e identificar como esse fator alteraria o rendimento global do processo. Essa ferramenta gera, como resposta, um relatório que contém os valores dos rendimentos alcançados. A Tabela 5 registra, resumidamente, os resultados obtidos para a lista completa de composições de diferentes tipos de biomassa lignocelulósicas relatadas por Silva³ e Souza⁴.

A média de rendimento entre as biomassas estudadas foi de 31%, dentre elas se destacam os vegetais do gênero *Eucalyptus*, a palha de arroz e o bagaço de cana. O rendimento expressivo desses materiais quando comparado com os outros tipos de biomassa se deve ao alto teor de celulose presente em suas estruturas.

Tabela 5. Resultado do gerenciamento de cenários (biomassa).

| Cenários | Biomassa | Rendimento |
|------------|----------------------------|------------|
| Cenário 1 | Farelo de cevada | 19,49% |
| Cenário 2 | Sabugo de milho | 26,86% |
| Cenário 3 | Folhas de milho | 31,86% |
| Cenário 4 | Palha de arroz | 36,86% |
| Cenário 5 | Palha de trigo | 28,64% |
| Cenário 6 | Palha de sorgo | 28,81% |
| Cenário 7 | Casca de aveia | 25,85% |
| Cenário 8 | <i>Eucalyptus grandis</i> | 34,07% |
| Cenário 9 | <i>Eucalyptus globulus</i> | 39,23% |
| Cenário 10 | Bagaço de cana | 38,39% |

Conclusões

O balanço de massa feito no presente trabalho indicou rendimento do processo de 38,39% em relação à biomassa inicial e a quantidade de produto gerado. Quando excluídas as frações hemicelulósicas e de lignina da biomassa, que não configuram como substrato para a produção de ácido láctico, o rendimento foi de 84,74%. A partir de 150 toneladas biomassa inicial, foram geradas 26,5 toneladas de hidrolisado celulósico, 24,5 toneladas de lignina e, como produto principal, 57,6 toneladas de ácido láctico.

A planta proposta apresenta capacidade produtiva de 3731,4 toneladas de ácido láctico por ano, similar a outras unidades produtivas relatadas pela bibliografia. Embora haja investimento por parte de algumas empresas, nenhuma das plantas encontradas relatam uso de biomassa lignocelulósica como matéria-prima. As análises feitas por meio da ferramenta “Gerenciamento de Cenários” sugerem que o rendimento do processo, ao utilizar bagaço de cana como matéria-prima, é 23,83% maior que a média dos rendimentos obtidos a partir das espécies relatadas por Silva³.

O processo de produção proposto no presente trabalho apresenta bom rendimento em relação ao ácido láctico, porém, é necessário realizar pesquisas relacionadas à

viabilidade técnica e econômica para avaliar a rentabilidade e sua possível inserção em uma biorrefinaria.

Referências

- Pereira Jr, N.; Bon, E. P. S.; Ferrara, M. A. Tecnologia de Bioprocessos. Séries em Biotecnologia. Rio de Janeiro, **2008**.
- Benevenuti, C. S. J. Prospecção Tecnológica da Produção de Ácido Láctico no Contexto de Biorrefinaria: Tendências e Oportunidades. Dissertação de Mestrado, Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, **2016**.
- Silva, M. G.; Júnior, J. L. S.; Júnior, C. R. T. P. Produção De Etanol De Segunda Geração: Uma Revisão. Pensamento Plural: Revista Científica da UNIFAE, v. 4, n. 2, **2010**.
- Souza, V. M. Z. Desenvolvimento de Novas Metodologias para o Pré-Tratamento e Hidrólise do Bagaço de Cana para a Produção de Etanol Celulósico. UNB. Monografia de Graduação em Engenharia de Energia. **2014**.
- Betancur, G.J.V.; Pereira Jr., N. Sugar Cane Bagasse as Feedstock for Second Generation Ethanol Production. Part I: Diluted Acid Pretreatment Optimization. Electronic Journal of Biotechnology 13 (3), **2010**
- Fernandes, D. M.; Braga Jr, R. A. Concepção de uma Planta de Etanol de Segunda Geração Associada a uma Planta de Primeira Geração Estabelecida. Orientador: Nei Pereira Jr. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2016**.
- Schlittler, L. A. F. S. Biomassas e Biorrefinarias. Rio de Janeiro. **2007**.
- Rezende, C. A. et al. Chemical and Morphological Characterization of Sugarcane Bagasse Submitted to a Delignification Process for Enhanced Enzymatic Digestibility. Biotechnology for Biofuels, V. 4, N. 1, P. 54, **2011**.
- Méndez Arias, J. et al. Design of an Enzyme Cocktail Consisting of Different Fungal Platforms for Efficient Hydrolysis of Sugarcane Bagasse: Optimization and Synergism Studies. Biotechnology Progress, V. 32, N. 5, P. 1222-1229, **2016**.
- Kim, Y. H.; Moon, S. Lactic Acid Recovery from Fermentation Broth Using One Stage Electrodialysis. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, V. 76, N. 2, P. 169-178, **2001**.
- Moraes, A. O.; Ramirez, N. I. B.; Pereira Jr, N. Evaluation of the Fermentation Potential of Pulp Mill Residue to Produce D(-)-Lactic Acid by Separate Hydrolysis and Fermentation Using *Lactobacillus Coryniformis* Subsp. Torquens. Applied Biochemistry and Biotechnology. Springer Science+Business Media New York. **2016**.
- Datta, R.; Henry, M. Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes and Technologies—A Review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, V. 81, N. 7, P. 1119-1129, **2006**.
- Ogeda, T. L.; Petri, D. F. Hidrólise Enzimática de Biomassa. Química Nova, V. 33, N. 7, P. 1549-1558, **2010**.
- Biddy, M. J.; Scarlata, C.; Kinchin, C. Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential. National Renewable Energy Laboratory (NREL). v. 10, p. 1244312, **2016**.

Mateus K. Rodrigues, Michelle Reich, Flávia D. Pimenta. & Marta C. Picardo*

Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (Faculdade SENAI CETIQT), Rua Magalhães Castro, 174, Riachuelo, CEP: 20961-020 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*E-mail: mcpicardo@cetiqt.senai.br

Avaliação de um Sistema de Geração, Armazenagem e Distribuição de Água Purificada em uma Indústria de Cosméticos

Rafaella P. Malueira, Leandro F. Mendonça, Marta C. Picardo & Leticia Q. Pereira

A água é um recurso de grande relevância para a indústria de cosméticos, sendo sua principal matéria-prima, impactando diretamente na qualidade do produto final. Com as crescentes exigências da Agência Nacional de Vigilância, surge a necessidade de utilização de água purificada, livre de íons inorgânicos e contaminação microbiológica. Este trabalho buscou estudar um sistema, utilizando resina de troca iônica e esterilizadores de radiação ultravioleta, para a geração, armazenagem e distribuição de água purificada em uma indústria de cosméticos. Identificaram-se os pontos críticos do sistema, foram propostas melhores condições técnicas para garantir maior eficácia e melhor controle microbiológico e físico-químico.

Palavras-chaves: *resina de troca iônica; esterilizadores de radiação ultravioleta; otimização de processos.*

Water is a highly important resource to the cosmetic industry, it is the main raw material and directly impacts the quality of the final product. With the growing demands of the Brazilian Health Regulatory Agency (ANVISA), the need arises to use purified water as raw material, free of inorganic ions and microbiological contamination. This paper studies a purified water generation, with ion exchange resins to deionize water and ultraviolet radiation sterilizers storage and distribution system in a cosmetics industry. The system's critical points were identified, opportunities for improvement were found and better technical conditions have been proposed to ensure greater effectiveness and improved microbiological, physical and chemical control.

Key-words: *ion exchange resin; ultraviolet radiation sterilizers; process optimization.*

Introdução

A indústria de cosméticos é responsável pela fabricação de produtos constituídos por substâncias naturais ou sintéticas de uso externo nas diversas partes do corpo humano, como cabelo e pele, cujo objetivo principal é limpar, perfumar, alterar a aparência, corrigir odores corporais ou proteger¹.

Na indústria de cosméticos, a utilização da água é um fator de grande relevância, tanto em relação à quantidade quanto em relação aos cuidados necessários para se obter a qualidade desejada para a condução dos processos de produção^{2,3}.

Além disso, a água é a principal matéria-prima, estando presente em quase todas as formulações desenvolvidas e em grande quantidade na composição dessas. A qualidade da água e de outras bases cosmetológicas é, em muitos casos, até mais importante do que os ativos, pois permitirá melhor ação dos ativos funcionais presentes na formulação e maior eficácia do cosmético⁴.

Ao utilizar a água que chega à indústria diretamente da rede de abastecimento estadual como matéria-prima, o produto cosmético final está sujeito a diversas alterações em sua qualidade como formação de resíduos, alteração da cor, formação de colônias visíveis de microrganismos, separação das fases de uma emulsão, dentre outras, devido às impurezas presentes nesta água⁵.

Além das alterações na qualidade do produto, um cosmético fabricado com água contaminada por microrganismos apresenta um forte risco à saúde do consumidor, pois em contato com a pele, principalmente se estiver ferida, poderá ocasionar uma infecção⁵.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) está aumentando as exigências e fiscalizações nas empresas, chegando a autuar ou cancelar registros de produção de indústrias que apresentem descuidos com a qualidade da água e de seus produtos finais⁶.

Dentro desse cenário, surge a necessidade de um tratamento para obtenção de água com maior qualidade. Apesar de existir o padrão de água ultrapura (UPW), muito utilizado pela indústria farmacêutica,

o tipo de água geralmente recomendado para uso nas indústrias de cosméticos é chamado de PW (Pure Water) ou água purificada⁶.

A obtenção de água purificada se dá de três formas na indústria cosmética: destilação, troca iônica ou osmose reversa. O trabalho dá ênfase na troca iônica, pois é o processo utilizado no projeto do sistema de geração de água purificada⁵.

Na destilação ocorre a remoção de íons e outros componentes orgânicos, além de remover também outros contaminantes presentes na água, como bactérias, endotoxinas e matéria orgânica. Como desvantagem, é que para a obtenção de um volume considerável de água destilada, é necessário utilizar muita água comum, gerando desperdício de água potável e um alto consumo de energia⁷.

Com relação à osmose reversa, empregam-se membranas sintéticas porosas com tamanhos de poros tão pequenos que filtram os sais dissolvidos na água. Apesar de comprovadamente eficaz do ponto de vista tecnológico, as unidades de osmose reversa já instaladas têm apresentado problemas operacionais e de manutenção, pois poucas empresas dominam e comercializam a tecnologia, o que contribui, também, para o aumento dos preços⁸⁻¹¹.

O processo de deionização, realizado com colunas de troca iônica, é muito utilizado devido à simplicidade da técnica, a durabilidade das resinas, a versatilidade, ao baixo custo, entre outras vantagens¹². É o método mais utilizado nas indústrias cosméticas devido a algumas vantagens como a simplicidade da técnica, baixo custo, durabilidade das resinas, possibilidade de combinações com outras técnicas, versatilidade, fácil operação, alta pureza do produto obtido, rápida restauração das resinas após saturação e possibilidade de utilização da água diretamente da rede de abastecimento estadual^{2, 12-14}.

Além disso, o emprego de resinas de troca iônica evita desperdícios de água, pois não há liberação de rejeitos como na osmose reversa; e de energia, tendo em vista que as resinas não necessitam de energia elétrica¹³.

Após passar pelas resinas de troca iônica, a água ainda precisa ser submetida a um processo de controle microbiológico utilizando um esterilizador de radiação

ultravioleta (UV) após a saída da água dos leitos de troca iônica¹³.

A irradiação por lâmpadas de raios ultravioletas é efetiva na eliminação de todos os tipos de bactérias encontradas na água. As vantagens do sistema de irradiação por ultravioleta são o baixo custo de manutenção e o baixo tempo de retenção¹⁴.

Este trabalho visa estudar o sistema de geração, distribuição e armazenagem de água purificada, por troca iônica, em uma indústria de cosméticos localizada no Rio de Janeiro, propondo melhorias na eficiência do processo, na qualidade da água, no controle físico-químico e microbiológico.

Materiais e Métodos

Os dados e informações utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram coletados por meio dos seguintes meios: avaliação de documentação disponível na empresa em estudo, como análises físico-químicas e microbiológicas da água em todos os seus pontos de amostragem no decorrer do sistema de geração, armazenagem e distribuição de água purificada; manuais de operação; relatórios; dentre outros. Observação e avaliação das atividades realizadas na planta industrial, acompanhando as operações de pesagem de matéria-prima, fabricação, envase, limpeza e sanitização de equipamentos, além de acompanhamento nas etapas de laboratório como pesquisa e desenvolvimento de produtos, estudos de estabilidade e análises físico-químicas. Inspeções nas instalações industriais, tanto no sistema de água purificada, quanto no restante da planta industrial. Medição de dados de operação do sistema coletados por instrumentos localizados em pontos de amostragem específicos do sistema.

Após a análise dos pontos críticos do sistema, foram elaboradas propostas para otimizá-lo em todas as suas partes, relacionadas ao controle físico-químico e microbiológico e ao aumento da eficiência do sistema.

Resultados e Discussões

Para a realização da análise microbiológica e físico-química, as amostras de águas fornecida pela Companhia Estadual de águas e esgoto (CEDAE) foram coletadas mensalmente, por quatro meses. Essas avaliações permitiram identificar que a água apresenta resultados dentro dos parâmetros de potabilidade, conforme especificação. Dessa forma, está apta para ser utilizada pela empresa para fins como higiene pessoal dos funcionários, irrigação de jardins, limpeza de áreas externas, dentre outros.

Porém, de acordo com os parâmetros estabelecidos para água purificada, a água vinda da CEDAE obedece apenas aos parâmetros de odor, pH, coliformes totais e *Escherichia coli*. Os parâmetros de Cloro livre (Cl_2), Cálcio e Magnésio que precisam estar ausentes na água purificada, encontram-se em quantidades pequenas, portanto, não está apta para ser utilizada como matéria-prima para cosméticos.

A água, após a purificação pelo sistema da empresa, também foi avaliada pelos parâmetros citados acima. Os resultados mostraram que apesar de a análise ter indicado ausência de coliformes fecais e coliformes totais, apresentou bactérias do tipo mesófilas, com unidades formadoras de colônias (UFC) muito acima da especificação de 100 UFC/mL (Tabela 1). Isso evidencia que o controle microbiológico do processo de geração, distribuição e o armazenamento da água não está sendo realizado de forma adequada¹⁵.

Além disso, foi possível identificar alterações nos valores de pH e condutividade logo na saída das colunas de troca iônica. O valor alterado de condutividade, acima de 10 $\mu S/cm$, indica a presença de íons, tanto cátions quanto ânions na água, evidenciando que a troca iônica não está ocorrendo de maneira eficiente, de acordo com a Tabela 2.

O valor de pH abaixo do especificado, ou seja, abaixo de 5,0 indica que a água deionizada pelas resinas de troca iônica está saindo com excesso de íons H^+ . Logo, sugere-se ineficiência da resina aniônica que não está retendo os ânions e liberando os íons OH^- responsáveis por neutralizar a água decationizada (água ácida) que sai da resina catiônica.

Tabela 1. Dados de análises microbiológicas da água purificada

| Parâmetros | Especificação | 10/01/17 | 17/01/17 | 24/01/17 | 07/02/17 | 28/03/17 |
|------------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Contagem mesófilas | 100 UFC/mL | 6700 | 210 | 3200 | 4300 | 2400 |
| Coliformes totais | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência |
| Coliformes fecais | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência |
| Pseudomonas aeruginosa | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência | Ausência |

Tabela 2. Dados de análises físico-químicas da água purificada

| Parâmetros | Especificação | 17/10/16 | 20/10/16 | 24/10/16 | 08/11/16 | 12/11/16 |
|---------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Odor | Inodoro | Inodoro | Inodoro | Inodoro | Inodoro | Inodoro |
| pH (25°C) | 5,0 a 9,0 | 9,28 | 4,80 | 9,88 | 5,23 | 6,25 |
| Cloro livre | Ausente | Ausente | Ausente | Ausente | Ausente | Ausente |
| Condutividade | 0 a 10 μ S/cm | 11,85 | 27,94 | 13,55 | 11,07 | 15,16 |

O valor de pH acima do especificado, ou seja, acima de 9,0 indica que a água deionizada pelas resinas de troca iônica está saindo com excesso de íons OH⁻. Logo, sugere-se ineficiência da resina catiônica que não está retendo os cátions e em consequência não está liberando os íons H⁺. A alteração dos valores de pH e condutividade da água purificada pode ser facilmente solucionada realizando o processo de regeneração das resinas de troca iônica.

As Figura 1 e 2 apresentam o esquema do processo de tratamento de água, que atua desde o recebimento dessa pela CEDAE até a linha de distribuição na área de fabricação.

Diante dos resultados apresentados que estão fora dos padrões aceitáveis para a aplicação da água na indústria de cosméticos, foram sugeridas algumas modificações no sistema de geração, armazenagem e distribuição da água purificada.

O novo projeto, para a otimização do processo, propõe a inutilização de um dos tanques de armazenagem e em consequência, a bomba que está acoplada a ele. Somente um tanque possui capacidade

maior do que a demanda diária da empresa (8.000 litros) e, além disso, o sistema pode operar continuamente não oferecendo riscos da produção parar devido a falta de água purificada. Ademais, para garantir que a produção não fique sem sua matéria-prima principal, a água, será instalado um controlador de nível no tanque de armazenagem, a fim de mantê-lo sempre em um nível preestabelecido. Sempre que esse nível baixar, o controlador comunicará o sistema para geração de água. Será, também, instalado na saída do tanque de armazenagem a fim de medir a pressão de distribuição para a linha de fabricação.

Quanto ao sistema de distribuição, terá sua tubulação totalmente substituída e reduzida para aproximadamente 150 metros, removendo assim, trechos desnecessários e pontos de curva que geram maior perda de carga no sistema e onde há maior probabilidade de proliferação de microrganismos. O material ideal da tubulação, segundo a ANVISA (2013a), para esse tipo de caso com exigência sanitária, é o aço inoxidável 316L (baixo teor de carbono).

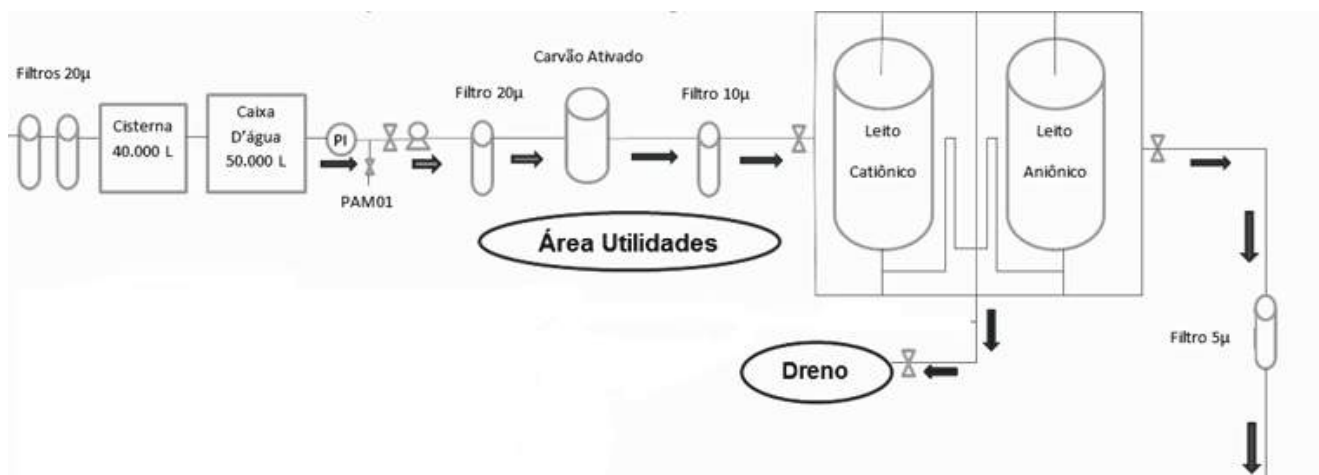


Figura 1. Esquema do sistema de geração de água purificada atualmente em operação.

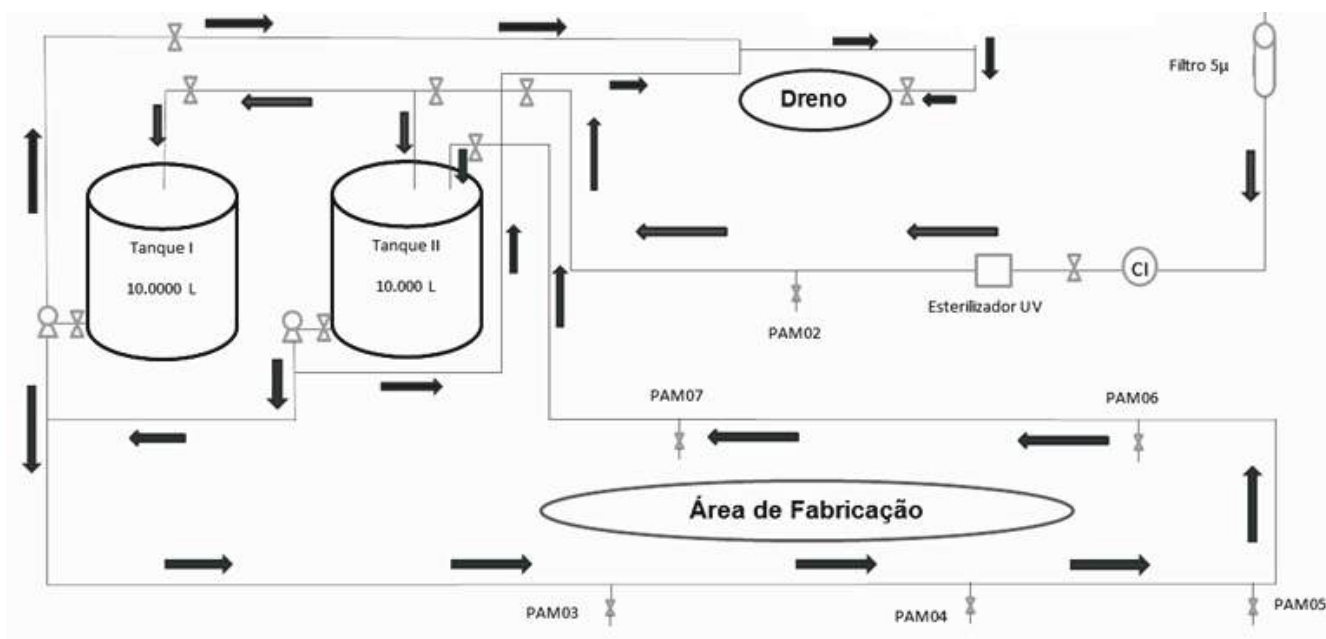


Figura 2. Esquema do sistema de armazenagem e distribuição de água purificada atualmente em operação.

Um terceiro manômetro será instalado no final da linha de distribuição, antes do último ponto de fabricação, para controlar a pressão no decorrer da tubulação. O anel de distribuição terá circulação contínua, isto é, a água, após sair do tanque de armazenamento e percorrer toda a linha de distribuição, irá

voltar para o tanque e recircular continuamente, 24 horas por dia, durante todos os dias do mês.

A bomba do tanque que foi inutilizado será retirada e instalada em paralelo junto à bomba do tanque em funcionamento. Isso garante que, em caso de problema com

a bomba em funcionamento, o fluxo de água poderá ser desviado para passar a percorrer a outra bomba e o sistema poderá continuar operando normalmente.

Um anel de distribuição de água sem recirculação pode ser considerado um “ponto-morto” no sistema, favorecendo a proliferação de microrganismos. A circulação contínua de água purificada na linha de distribuição, além de diminuir significativamente a possibilidade de contaminação microbiana da água, facilitará o processo de sanitização da tubulação.

Antes do último ponto de uso para fabricação e em consequência, antes da saída da água da linha de distribuição na área de fabricação e antes de entrar novamente no tanque de armazenagem, será instalado mais um esterilizador ultravioleta a fim de assegurar o controle microbiológico após a água ter passado por toda a tubulação.

Os pontos de amostragem da linha de distribuição serão mantidos para a realização de análises físico-químicas e microbiológicas constantes que ajudarão a controlar e manter a qualidade da água sempre dentro dos padrões estabelecidos. São esses: PAM04, localizado no início da linha de distribuição com a finalidade do controle da entrada da água na fabricação; PAM05, PAM06 e PAM07, localizados nos três primeiros pontos de uso para fabricação com a finalidade de controle da água em cada lote de produção; e o PAM08 localizado no quarto e último ponto de uso para fabricação e no final da linha de distribuição, após passagem pelo segundo esterilizador ultravioleta, para garantia de que a água que volta ao tanque de armazenamento está dentro dos padrões estabelecidos mesmo após percorrer toda a tubulação.

Tavares e outros¹³ desenvolveram um estudo experimental em laboratório, utilizando colunas de troca iônica para a desmineralização da água e a utilização de um esterilizador por radiação ultravioleta para garantir a pureza microbiológica após a purificação química. Os resultados do estudo foram bastante satisfatórios, e os autores concluíram que com a utilização de colunas preenchidas com resinas de troca iônica é possível a obtenção de água de excelente qualidade química e microbiológica.

Baseado em todas as propostas, foi criado o meio do software de criação de fluxogramas, DIA, o fluxograma do sistema proposto representado na Figura 2.

Para a garantia da qualidade da água deve-se ter atenção em manter toda a superfície interna e externa do sistema de purificação de água em condições de higiene.

A limpeza interna, externa e total deve ser realizada antes do processo de sanitização, e a limpeza interna dos tanques de armazenamento é realizada uma vez por mês com água potável e detergente neutro por toda a superfície interna dos tanques.

Como a condutividade da água medida na saída das colunas de deionização, após o esterilizador por radiação UV, registrou acima do limite de aceitação, é necessário realizar a regeneração das resinas.

Conclusão

Em função da análise dos parâmetros de qualidade da água proveniente da rede pública de abastecimento, conclui-se que não é possível utilizá-la como matéria-prima sem antes submetê-la a um processo de purificação para controle físico-químico e microbiológico.

A presença de unidades formadoras de colônia muito acima da especificação indicou que o controle microbiológico do sistema de geração, armazenagem e distribuição não está sendo realizado de maneira adequada e, com isso, comprovou-se a necessidade da melhoria.

Dessa forma, uma série de melhorias foram propostas para aprimorar a eficiência do processo como um todo, para aumentar o controle microbiológico e o controle físico-químico. Entre elas, a inutilização de um dos tanques de armazenamento; a construção de uma ramificação para ligação de um tambor contendo solução sanitizante; a adição de pontos de amostragem para realização das análises físico-químicas e microbiológicas em locais estratégicos; a inutilização de duas bombas do sistema; a adição de um novo esterilizador de radiação ultravioleta; e a implementação de circulação contínua da água pelo sistema.

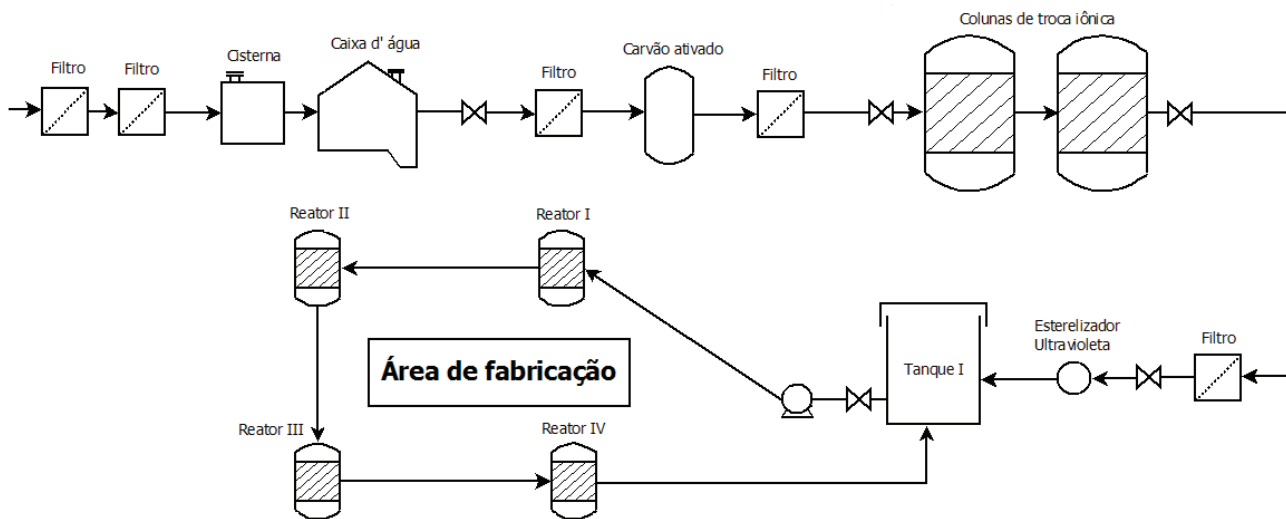


Figura 3. Fluxograma do sistema proposto.

Referências

1. Abdi. Relatório de acompanhamento setorial: cosméticos. São Paulo: vol. 1, **2008**.
2. Alves, S. S. Conservação e reuso de água em indústria de cosméticos: estudo de caso da Natura cosméticos. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2009**.
3. Furtado, Marcelo. Desmineralização da água: cliente mais maduro gera demanda por produtos e serviços especializados. 2003. Disponível em: < <http://www.quimica.com.br/desmineralizacao-de-agua-cliente-mais-maduro-gera-demanda-por-produtos-e-servicos-especializados-2/>>. Acesso em 10 de fevereiro de **2017**.
4. Hernandez, Micheline.; Fresnel, M. M. M. Manual de Cosmetologia. 3 ed. Rio de Janeiro: Revinter, **1999**.
5. Wilkinson, J.B.; Moore, R.J. Cosmetologia de Harry. 1 ed. Madrid: Diaz de Santos, **1990**.
6. Furtado, Marcelo. Água ultrapura: Anvisa e receio de contaminação forçam setor cosmético a melhorar água. 2013. Disponível em < <http://www.quimica.com.br/agua-ultra-pura-anvisa-receio-contaminacao-forcam-setor-cosmetico-melhorar-agua/>>. Acesso em 24 de fevereiro de **2017**.
7. PERMUTION. Destilação ou deionização. Paraná. Disponível em: <<http://www.permution.com.br/destilacao-ou-deionizacao-eis-a-questao/>>. Acesso em 13 de maio de **2017**.
8. Scapini, Luciana. Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros LTDA – Encantado) visando à reutilização da água. **2007**. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, **2007**.
9. Oliveira, F. C.; Pelegrini, D. D. Controle de qualidade do sistema de produção de água purificada obtida por osmose reversa em indústria farmacêutica. Paraná: Rev. Saúde e Biol., **2011**, 6, 36.
10. Klimeck, C. A. et al. Uso de água tratada por osmose reversa para a geração de vapor em indústria de tabaco. Santa Catarina: Revista Produção Online, **2012**, 12, 522.
11. Jesus, G. O. et al. Destilação de água por energia solar. Bahia: Cad. Prospec. **2015**, 8, 469.
12. Trivelin, P. C. O.; Bendassoli, J. A.; Carneiro, F. Sistema desmineralizador de água de alta eficiência e baixo custo utilizando resinas trocadoras de íons. São Paulo: Química Nova, **1995**. 19.
13. Tavares, G. A.; Bensassolli, J. A.; Souza, G.; Nolasco, F. Implantação de uma estação de produção de água desionizada para uso nos laboratórios do CENA/USP empregando resinas de troca iônica. São Paulo: Revista Analytica, n. 10, **2004**.

14. Cunha, O. A. A. Água desmineralizada para indústria cosmética. *Cosmetics & Toiletries*, v.3, p. 22-28, **1991**.
15. Ferreira, H.; Lima, H.; Coelho, Thiago. Microrganismos indicadores em alimentos de origem animal. 2014. Trabalho apresentado como requisito parcial para aprovação na Disciplina de Tópicos Avançados em Microbiologia de Alimentos de Origem Animal, Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, Universidade Federal Rural do Semiárido, Rio Grande do Norte, **2014**.

Rafaella P. Malgueira¹, Leandro F. Mendonça², Marta C. Picardo¹ & Leticia Q. Pereira^{1*}

¹SENAI CETIQT. Rua Magalhães Castro 174, Riachuelo, CEP: 20961-020 - Rio de Janeiro – RJ

²MARCIA COSMÉTICOS. Rua Correa Dias, 180 - Vigário Geral, CEP: 21241-310 - Rio de Janeiro – RJ.

*E-mail: lquinello@cetiqt.senai.br

Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) Reforçados com Sílica e Silano

Fernanda F. Gondim, Letícia J. Oliveira, Ronaldo L. Souza & Rinaldo F. Luz

Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), reforçados com sílica precipitada em presença de Viniltrimetoxi Silano (VTMS), destinados a composições de dutos de petróleo, foram obtidos e caracterizados. As composições foram processadas por extrusão variando o teor de sílica na matriz de PEBD em 1%, 3% e 5%, com e sem a presença do VTMS. O comportamento reológico das composições foi investigado durante o processamento, mostrando que a presença do silano provocou redução do valor médio do torque e viscosidade e dispersão da carga. Tais resultados foram corroborados pela Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (MEV-EDS), exibindo, de um modo geral, melhor dispersão da carga na matriz polimérica e melhor processabilidade. Os resultados permitiram também inferir a possibilidade de ganhos de propriedades mecânicas e dinâmicas para tais composições.

Palavras-chaves: *polietileno; PEBD; sílica; silano.*

Low density polyethylene (LDPE) composites reinforced with silica precipitated in the presence of vinyltrimethoxy silane (VTMS), destined for petroleum duct compositions, were obtained and characterized. The compositions were processed by extrusion by varying the silica content in the LDPE matrix by 1%, 3% and 5%, with and without the presence of VTMS. The rheological behavior of the compositions was investigated during the processing, showing that the presence of the silane caused a reduction in the mean value of force and viscosity and dispersion of the load. These results were corroborated by Scanning Electron Microscopy with Energy Scattering X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), showing, in general, better dispersion of the filler in the polymer matrix and better processability. The results also allowed to infer the possibility of improvement of mechanical and dynamic- mechanical properties for such compositions.

Palavras-chaves: *polyethylene; LDPE; silica; silane.*

Introdução

Dentro os diversos artefatos obtidos a partir de matrizes plásticas reforçados, destacam-se os dutos de petróleo, tais como cabos umbilicais e tubos flexíveis. Estes são fundamentais na exploração de petróleo *offshore*, pois podem transmitir sinais de controle hidráulico, elétrico e óptico, além de auxiliarem no fluxo de fluidos. Estes dispositivos, de um modo geral, são obtidos por complexos processos de extrusão e apresentam multicamadas dispostas de variadas maneiras¹⁻⁶.

Dentre os variados materiais utilizados na fabricação das multicamadas, destacam-se os polímeros, principalmente o polietileno de baixa densidade (PELD), com função importante na vedação, redução de peso, prolongamento de vida útil dos dutos - para citar algumas. Entretanto, este material pode apresentar problemas estruturais, tais como trincas, desgaste por abrasão e degradação, ocasionados devido ao manuseio durante o transporte e instalação destes dutos, bem como por correntes marítimas, baixa resistência à temperatura e pressão, além da ausência de isolamento térmico adequado. É sabido que o uso de cargas de reforço dispersas na matriz polimérica contribui para a melhora de propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas de compósitos poliméricos. No caso dos dutos de petróleo, as propriedades de resistência à fadiga (tensão e flexão), estabilidade dimensional e a resistência à abrasão tendem a aumentar com o uso de carga de reforço, se uma boa dispersão da carga na matriz for mantida.

A literatura mostra que apesar de a sílica contribuir para o ganho das propriedades já citadas, possui grande tendência a se aglomerar, em função de sua polaridade e difícil processabilidade¹⁻³. Sob tal condição, perdas significativas de propriedades podem se observadas no compósito. Assim, o uso de agentes de acoplamento, tais como os silanos, tem sido largamente investigado pois contribuem para melhor interação carga-polímero o que, conseqüentemente, irá favorecer não somente o processamento como o melhor desempenho geral do composto. Este trabalho busca avaliar a contribuição da presença do silano Viniltrimetoxi Silano durante a processabilidade das composições contendo PEBD reforçados com sílica.

Metodologia Experimental

Foi utilizado PEBD (especificado pela Norma API 2012), cedido pela empresa Oceaneering Basil; sílica Tixosil 333 da Rhodia-Solvay e Vinil Trimetoxi Silano 98% da Sigma-Aldrich. As composições, conforme descritas na Tabela 1, foram extrusadas em minixtrusora de bancada Thermo Scientific Haake MiniLab II Micro Compounder, sob temperatura média de 150°C, velocidade de 60 rpm e tempo de residência de 10 minutos. As microscopias foram realizadas em um microscópio Philips-XL30, previamente metalizadas num metalizado catódico (Figura 1). Os corpos de prova para o MEV-EDS foram obtidos por fusão das amostras extrusadas em molde de dimensões de 15cm x 15cm x 2cm (Figura 2), prensados pela prensa hidráulica da Carver Laboratory, modelo B&C NS 34000-623, sob temperatura de 150°C durante 10 minutos, sendo resfriada a 20°C e aclimatadas sob mesma temperatura.

Resultados e Discussões

O perfil da viscosidade é importante para a determinação da melhor condição de processamento, em particular sob altas taxas de cisalhamento, como é o caso dos compostos submetidos aos processos de extrusão. Uma comparação entre as Figuras 3 e 4 mostra que a viscosidade das composições da Série A, contendo o Viniltrimetoxi Silano (VTMS) são menores, do que as composições da Série B, que não contém silano¹⁻⁶.

A comparação entre os resultados de viscosidade do composto 5A e 5B mostram uma redução de cerca de 10% na viscosidade desse último e, que de um modo geral, todos os compostos da Série B apresentaram resultados semelhantes. Tal evento pode ser justificado pela forte interação entre os grupos silanóis do silano com as hidroxilas da sílica que contribuem para a quebra das interações carga-carga e promoção da interface polímero-carga, que cresce em função do tempo. Sob tal condição, os agregados de sílica, naturalmente formados devido à forte interação entre si, são reduzidas, resultando em menor volume da carga aglomerada e conseqüentemente uma menor viscosidade do composto final. Assim, pode-se assumir que grande parte da sílica está dispersa na matriz com o silano VTMS.

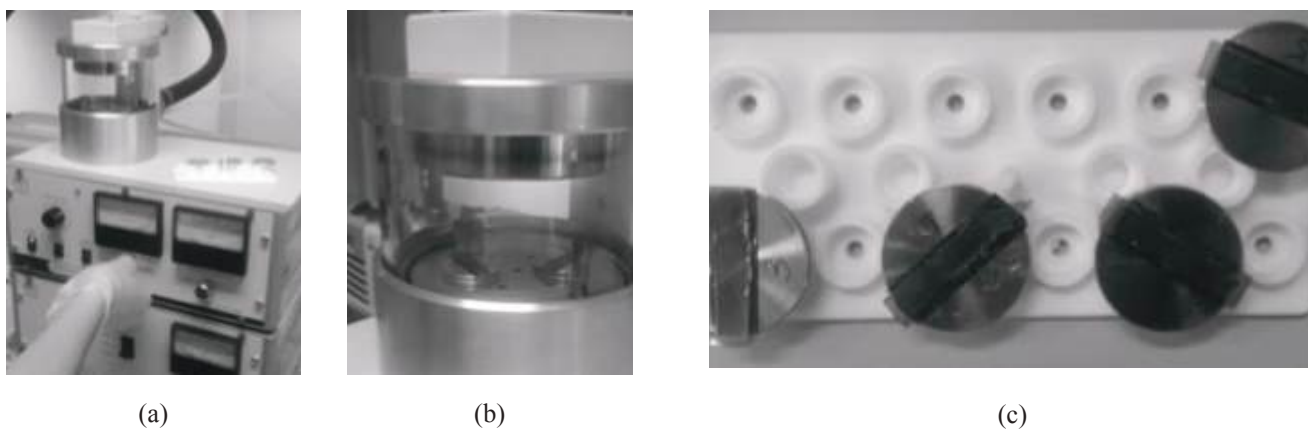


Figura 1. Pulverizador Catódico. (a) Antes do procedimento, (b) Em operação e (c) Amostras no suporte após serem metalizadas no pulverizador catódico.

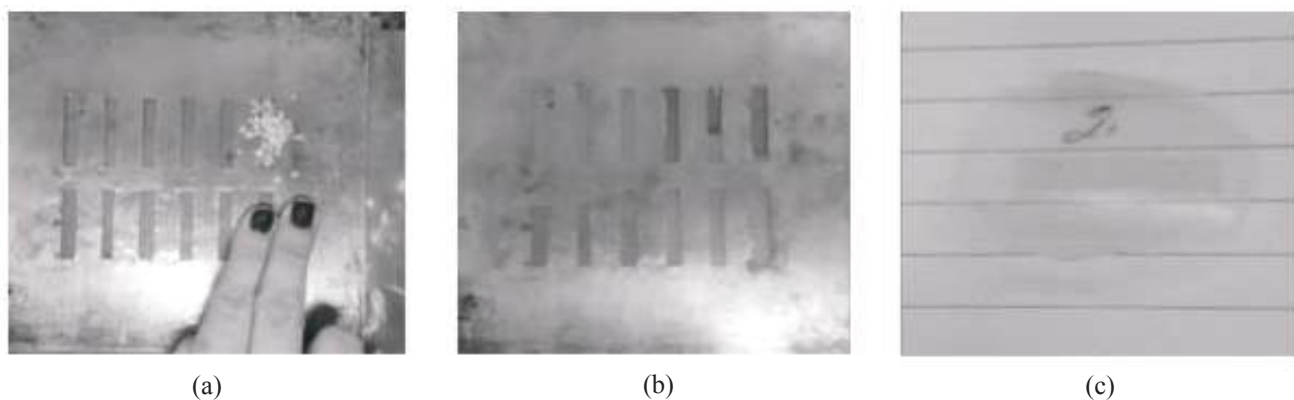


Figura 2. Preparo dos corpos de prova para o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). (a) Material picotado; (b) Material no molde após a prensa e (c) Corpo de prova.

Tabela 1. Composição dos compostos com sílica e silano (1A, 3A, 5A) e sem silano (1B, 3B, 5B).

| Componente | 1A | | 1B | | 3A | | 3B | | 5A | | 5B | |
|------------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| | % | g | % | g | % | g | % | g | % | g | % | g |
| PEBD | 94% | 4,70 | 94% | 4,95 | 92% | 4,60 | 92% | 4,85 | 90% | 4,5 | 90% | 4,75 |
| Sílica | 1% | 0,05 | 1% | 0,05 | 3% | 0,15 | 3% | 0,15 | 5% | 0,25 | 5% | 0,25 |
| Silano | 5% | 0,25 | - | - | 5% | 0,25 | - | - | 5% | 0,25 | - | - |

As Figura 5 e 6 mostram as curvas de torque (N.m) em função do tempo (min) para os compostos da Série A (com adição de silano) e Série B (sem adição de silano).

Ambas as Figuras 5 e 6 mostraram que a presença do Silano VTMS provoca uma redução do torque em cerca de 25% (entre os valores encontrados para os composto 5A e o 5B) e sua estabilização em valores menores. Isso ocorre por motivos semelhantes aos citados para a redução da viscosidade, isto é, sob ação mecânica, as redes e aglomerados maiores são rompidos gerando partículas facilmente distribuídas na matriz de PELD que contém o silano. Evento associado ao decréscimo da diferença de energia superficial entre o polímero e a carga, resultando em menor interação carga-carga e maior interação polímero-carga.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), apresentada na Figura 7, foi utilizada para a obtenção de informações sobre o tipo de morfologia decorrente da magnitude da dispersão resultante do processamento e da intensidade das interações PELD-sílica.

As micrografias da Figura 7 evidenciam que uma contribuição positiva do silano nas amostras contendo 3% e 5% de sílica. A Figura 7A mostra certa heterogeneidade e presença de aglomerados maiores, resultado da forte interação que mantém os aglomerados de sílica, os quais não foram desfeitos pelo processamento. Enquanto que as Figuras 7B e 7C mostram que a presença do silano contribuiu para reduzir a influência dessas interações, uma vez que grande parte da sílica mostra-se dispersa em toda a superfície investigada. Este comportamento pode ser atribuído às razões já citadas, isto é, ao aumento da interação carga-matriz causado pela presença do VTMS. Essa breve investigação está de acordo com o previsto na literatura, a qual, também associa melhor dispersão e fixação da carga à matriz polimérica. Mas, também, evidenciam a necessidade de um estudo morfológico mais aprofundado das amostras obtidas com o ganho de propriedades Mecânicas e dinâmicas.

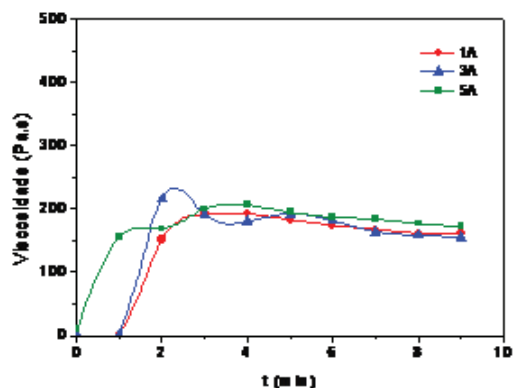


Figura 3. Resultado de Viscosidade (Pa.s) em função do tempo (min) para as composições 1A, 3A, 5A.

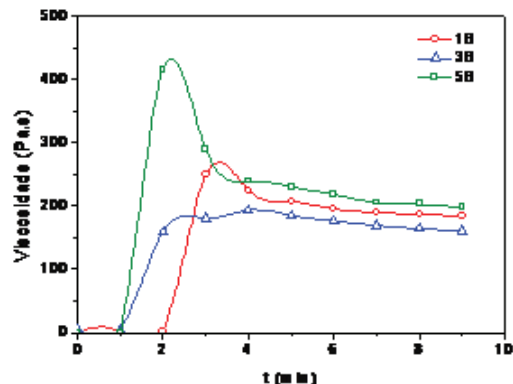


Figura 4. Resultado de Viscosidade (Pa.s) em função do tempo (min) para as composições 1B, 3B, 5B.

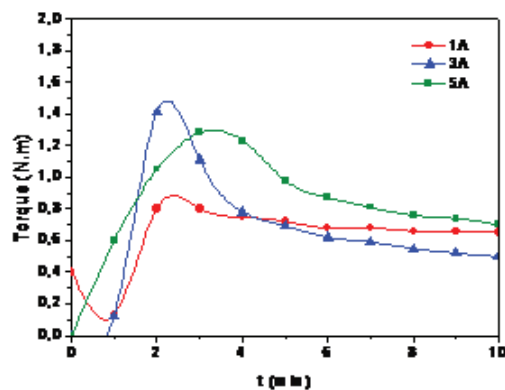
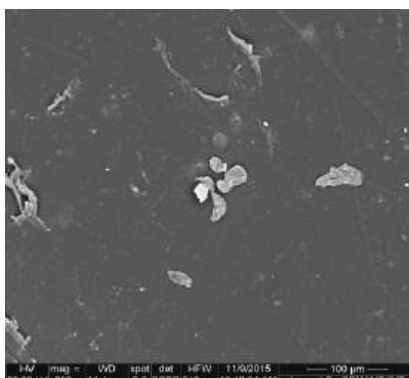
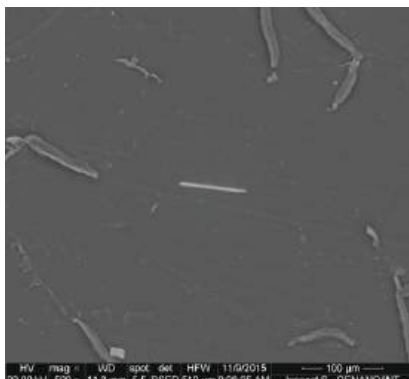


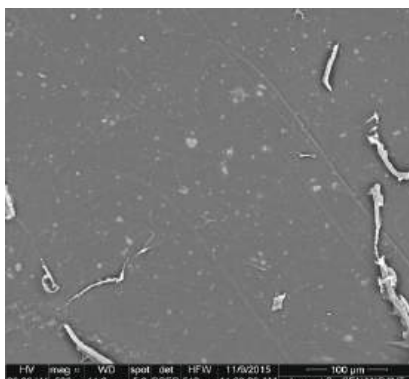
Figura 5. Resultado de Torque (N.m) em função do tempo (min) para as composições 1A, 3A, 5A.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Micrografias obtidas por MEV para as amostras contendo, respectivamente, 3% de sílica e sem VTMS (a); 3% de sílica com VTMS (b) e 5% de sílica com VTMS (c), com ampliação de 500 x.

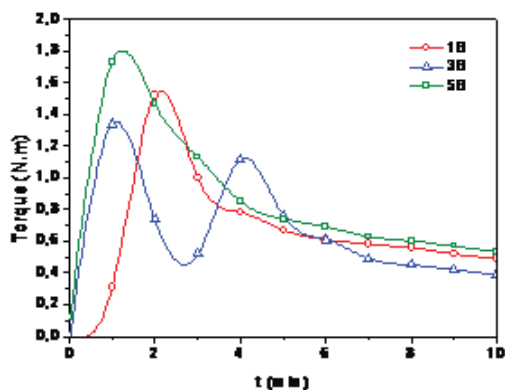


Figura 6. Resultado de Torque (N.m) em função do tempo (min) para as composições 1B, 3B, 5B.

Conclusões

O uso de sílica com agente de reforço em matrizes poliméricas, apesar de largamente utilizado, necessita de agentes de acoplamento, tais como os silanos. A presença do Viniltrimetoxi Silano (VTMS) na matriz do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) levou à estabilização do torque em valores mais baixos e com menor viscosidade, pois sob ação mecânica, as redes e aglomerados maiores da sílica foram rompidos e facilmente distribuídos na matriz, resultando em um processamento mais efetivo. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) corroborou tal observação ao revelar que as superfícies dos compósitos, mesmo com maior teor de sílica, ainda de mostravam homogêneas e com boa dispersam da sílica na matriz de PEBD.

Referências Bibliográficas

1. Panaitescu, D. M.; Frone, A.n.; Spataru, I.c., Effect of Nanosilica on the morphology of polyethylene investigated by AFM. *Comp. Sci. and Tech.*, v. 74, p. 131-138, **2013**.
2. Shieh, Y.; LIU, C., Silane grafting reactions of LDPE, HDPE and LLDPE. *J. of Appl. Polym. Sci.*, v. 74, i.14,p. 3404-3411, **1999**.
3. Wypych, G., *Fillers in Commercial polymers in Handbook of filler*, 4th e., p.665-761, NY, Chem. Tec. Publishing, **2016**.

4. Katz,H.s.; Mileski, J.V., Handbook of fillers plastics, Springer US, 1988.
5. Fogg,D., Umbilical. Technip France. US 9,343,199 B2,2016.
6. Bectarte, Fabrice; Secher, Philippe; Felix-Henry, Antoine. Qualification testing of flexible pipes for 3000m water depth. Offshore Technology Conference. Houston, Texas, 2011.

Fernanda F. Gondim¹, Letícia J. Oliveira¹, Ronaldo L. Souza² & Rinaldo F. Luz^{1,2*}

¹Faculdade Senai Cetiqt - Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola de Química

*E-mail: rluz@cetiqt.senai.br

Curvas de Custo para Auxiliar na Estimativa de Investimento de Capital de Processos Químicos Industriais

Ana C. O. Sardou, Felipe R. Moura, Ariel A. B. Berti, Victoria E. N. Santos & João B. V. Bastos

Devido à ascensão de novos processos na indústria química, torna-se necessário adotar ferramentas que auxiliem nas tomadas de decisão de investimentos. Muitos processos ainda não possuem estudos detalhados de curvas de custo de investimento que possibilitem uma estimativa inicial com boa precisão para diferentes capacidades de produção. Este artigo apresenta as curvas de custo e os fatores de escala para processos de produção de PET, PTA e MEG, utilizando simulação computacional como principal ferramenta. Os fatores calculados (0,672, 0,780 e 0,784, respectivamente) mostram como o valor tipicamente utilizado na literatura (0,6) pode apresentar discrepâncias neste tipo de análise.

Palavras-chave: *curva de custo; estimativa de custos de investimento; processos químicos.*

Due to the increase of new processes in the chemical industry, it is necessary to adopt tools that help in investments decision-making. Many processes do not have detailed studies of investment cost curves that allows an initial estimative with good precision for different production capacities. This article presents cost curves and scale factors calculated for PET, PTA and MEG production processes using computational simulation as a main tool. The calculated factors (0.672, 0.780 and 0.784, respectively) show that the value typically used in the literature (0.6) can present discrepancies in this type of analysis.

Keywords: *cost curve; investment cost estimate; chemical processes.*

Introdução

Para garantir que um projeto será rentável, é necessário ter uma ideia inicial do custo de produção e do investimento. Há grande dificuldade em realizar estas estimativas iniciais quando há escassez de tempo ou de uma base de dados consistente para buscar informações sem a necessidade de uma análise mais robusta. Com a ascensão de novos processos e tecnologias na indústria química, torna-se necessário criar uma metodologia que agilize os estudos das estimativas de custos de projetos e, assim, avaliar a necessidade de mudanças ou otimização no design da planta.

Existem diversos métodos que podem ser aplicados para estimar os custos de uma planta industrial. Os mais comuns são os que se utilizam de informações históricas formando bases para estimativas mais precisas, como, por exemplo, o método baseado na opinião especializada, o método da estimativa paramétrica e o método da estimativa por analogia.

O método baseado na opinião especializada é realizado or meio do método direto, normalmente sem a utilização de dados técnicos detalhados (como desenhos, listas de materiais, especificações etc.). Um profissional capacitado é ouvido e, a partir de dados e experiências em projetos anteriores, decisões são tomadas com o intuito de realizar estimativas consistentes para o projeto em questão. Como é baseado na experiência, habilidade e intuição de um profissional capacitado, o nível de detalhe do trabalho a ser realizado depende da definição técnica e do tempo designado para a execução da estimativa de custos. Esta técnica possibilita maior rapidez na elaboração da estimativa e, conseqüentemente, envolve menor custo, mas em contrapartida, não é respaldada por documentos técnicos (Barbosa, 2009)¹.

O método da estimativa paramétrica (*parametric estimate method*) utiliza o procedimento de estimar os custos or meio de equações ou modelos matemáticos para relacionar uma ou mais variáveis ou características de desempenho e parâmetros físicos, tais como tamanho, volume, área, peso, potência ou consumo de energia,

e associá-las ao item que está sendo estimado. Para a construção do modelo, são coletadas informações históricas de equipamentos ou construções semelhantes ao objeto de estudo que se deseja estimar e, a partir de técnicas matemáticas e estatísticas, é criado o modelo ideal para cada caso. Uma técnica estatística muito utilizada neste método para relacionar as variáveis de interesse é a regressão linear (Barbosa, 2009)¹.

O método da estimativa por analogia (*analogous estimate method*) é a forma mais simples de estimativa e deve ser empregado quando existe uma significativa similaridade entre o projeto proposto e os que fazem parte da base de dados históricos. É realizado por meio de informações sobre os custos reais de projetos anteriores, com características similares de escopo, complexidade, duração, peso, tipo, tamanho, locação, requisitos e expectativas de qualidade (Barbosa, 2009)¹.

Dependendo da técnica ou da ferramenta utilizada, as estimativas por analogia também são conhecidas como analogia específica (*specific analogy*), custos históricos (*historical costs*), estimativa por comparação (*estimating by comparison*), análise comparativa (*comparative analysis*), estimativa comparativa de custos (*comparative cost estimating*), estimativa fatorizada (*factor estimating*), método do fator de capacidade (*capacity factor method*) e estimativa do fator principal (*key factor estimating*) (Barbosa, 2009)¹.

Dentro do escopo deste trabalho, está a estimativa de custos baseada no método do fator de capacidade (*capacity factor method*), em que o custo da nova instalação é obtido por meio de uma instalação similar conhecida, mas com diferente capacidade de produção. O conceito foi aplicado originalmente em 1947 por Roger Williams Jr. para estimar custos de equipamentos individuais. Em 1950, C. H. Chilton expandiu sua aplicação para estimar custos de plantas químicas completas (Baumann, 2014)².

Segundo Baumann (2014)², o conceito fundamental por trás do método é o de que o custo de instalações com tecnologias similares, mas diferentes capacidades, varia de forma não-linear. DesSa forma, a razão de custo entre as duas instalações é igual à razão de suas capacidades elevada a um fator exponencial, chamado de fator de escala, como pode ser observado na Equação 1.

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^n \quad (1)$$

Em que C_2 é o custo requerido da instalação proposta; C_1 é o custo conhecido da instalação similar existente; Q_2 é a área ou capacidade da instalação proposta; Q_1 é a área ou capacidade da instalação similar existente; n é o fator de escala (ou de capacidade) da tecnologia específica.

Para projetos de redução ou aumento de escala de plantas industriais, é necessário aplicar um fator de escala apropriado. O estudo realizado por C. H. Chilton, em 1950, indicou um fator comum igual a 0,60 para instalações químicas convencionais e a regra ficou conhecida como “regra dos seis décimos”. Porém, a utilização de um fator padrão para todos os processos pode não apresentar uma boa confiabilidade³⁻⁹.

Khatiwada et al. (2015)⁶ e Bruins e Sanders (2012)⁷ utilizam em seus trabalhos envolvendo biorrefinarias o fator de 0,70 para estimar os custos de plantas de produção de etanol a partir de biomassa. O estudo realizado por van den Wall Bake et al. (2008)⁸ apresenta uma série de curvas de custo para produção de etanol a partir de cana-de-açúcar. Suas análises reforçam a utilização de fatores variando entre 0,70 e 0,80 para processos desta natureza.

Haldi e Whitcomb (1969) analisaram 221 coeficientes de escala de diferentes processos químicos, divididos em indústrias de fertilizantes, plásticos, gases, borracha, dessalinização, refino de petróleo, alumínio, papel e celulose, entre outros. Os resultados observados indicaram que cerca de 84% dos 221 processos analisados apresentaram coeficientes menores do que 0,90. Desses, apenas 30% estavam entre 0,50 e 0,69. Os demais apresentaram coeficientes iguais ou maiores do que 0,90, incluindo valores acima de 1,0. O coeficiente de escala médio para estas plantas foi de 0,73.

Segundo Towler e Sinnott (2008)³, o expoente n é tipicamente de 0,80 a 0,90 para processos que utilizam muito trabalho mecânico ou compressão de gás. Para processos

petroquímicos típicos, n é geralmente em torno de 0,70. Em pequena escala, n de processos muito instrumentados está na faixa de 0,40 a 0,50. Dessa forma, o valor padrão aproximado de 0,60 deve ser usado apenas quando não houver dados suficientes disponíveis para o cálculo em um processo específico.

Estes resultados só reforçam a importância de se realizarem análises que melhorem a predição de coeficientes de escala para diferentes processos e evitem a utilização do coeficiente padrão de 0,60. Sabendo disso, outros estudos recentes foram realizados para determinar qual seria o coeficiente ideal para casos específicos, tanto para equipamentos individuais, como para instalações industriais completas.

Algumas fontes de pesquisa para fatores de escala de equipamentos individuais e instalações completas são as publicações “Process Plant Estimating Evaluation and Control”, de Kenneth M. Guthrie, publicado em 1974, “Quality Guidelines for Energy System Studies, Capital Cost Scaling Methodology”, publicado em 2013 pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S. Department of Energy), e o IHS Chemical Process Economics Program.

Para estimar um fator de escala de forma mais acurada para uma instalação, a Equação 1 pode ser ajustada para um conjunto maior de dados de capacidades e custos relacionados. Estes dados podem ser analisados graficamente por meio de uma regressão de potência que gerará uma Equação correspondente, no formato da Equação 2. Dessa Equação, o expoente n representará o fator de escala para o tipo de instalação com a tecnologia especificada.

$$C = a \cdot Q^n \quad (2)$$

É importante considerar que neste tipo de estimativa de custos de processos, as tecnologias precisam ser similares quanto, por exemplo, ao tipo de processo, local e materiais de construção e tecnologias para controle de emissões. Também é necessário observar o intervalo de capacidades em que o

fator de escala foi calculado. O fator pode ser utilizado para calcular o custo de processos em que a capacidade de produção esteja fora do intervalo considerado no escalonamento, porém com cautela pois o erro na extrapolação pode ser maior que o erro considerado no ajuste.

A realização de um estudo adequado de pré-viabilidade econômica é essencial para o bom planejamento das etapas iniciais de um projeto e utilizar o coeficiente de escala como ferramenta para auxiliar nestas estimativas pode ser um bom critério. Para isso, é importante estabelecer um padrão para o método utilizado, a fim de aumentar a confiabilidade e reduzir as incertezas destas análises de custos de processos químicos.

Dessa forma, o objetivo principal deste artigo é apresentar os coeficientes de escala de três processos tradicionais da indústria química, obtidos por meio de estimativas de custo robustas, a fim de contribuir para a literatura com dados de custo para a elaboração de outros trabalhos, em particular aqueles que visam ao estudo e à otimização de cadeia de valor.

O presente artigo está estruturado de forma a apresentar, num primeiro momento, nesta introdução, o contexto motivador do presente estudo e dos métodos usuais de estimação de custos. Na segunda parte, está descrita a metodologia utilizada para adaptar o método do fator de capacidade e aplicá-lo a diferentes plantas químicas. Na terceira seção, os três casos avaliados são detalhados, evidenciando os principais pontos de atenção de cada aplicação. Em seguida, na quarta seção, os resultados são discutidos com embasamento em estudos similares já desenvolvidos, demonstrando a efetividade da adaptação proposta no presente estudo. Na última seção, são apresentadas as principais conclusões e perspectivas do estudo.

Metodologia

Com o auxílio de softwares especializados que possibilitam simular e avaliar economicamente plantas industriais, foi adotada uma metodologia de construção e análise técnico-econômica de processos que é ilustrada no diagrama da Figura 1 e será explicada a seguir.

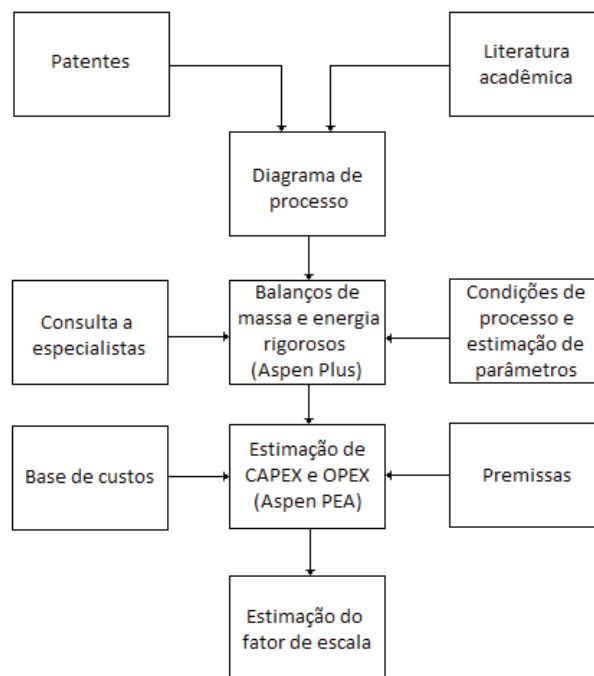


Figura 1. Fluxograma simplificado da abordagem adotada para a realização de análises técnico-econômicas de processos.

Inicialmente, foi realizado um levantamento técnico-científico de informações na literatura, tanto de patentes quanto de teses e artigos relacionados aos produtos de interesse. A partir destas pesquisas, foram identificadas as rotas disponíveis, suas vantagens e desvantagens e uma foi escolhida. Com isso, foi desenvolvido um fluxograma de processo adequado e, em seguida, uma simulação baseada neste fluxograma foi construída utilizando o software Aspen Plus®. A partir desta simulação, foram obtidos os balanços de massa e energia do processo escolhido.

A análise de custos dos equipamentos foi realizada com auxílio do Aspen Process Economic Analyzer®, que possui uma base própria de custos atualizada anualmente. O dimensionamento dos equipamentos e as estimativas de consumo de matéria-prima e utilidades foram baseados nos balanços de massa e de energia obtidos com a simulação de cenários de operação usando o modelo desenvolvido.

As estimativas dos custos totais do projeto foram divididas em CAPEX e OPEX. As estimativas de CAPEX englobam os custos de instalação da unidade de processo, que incluem aqueles relacionados à aquisição de equipamentos e os associados à montagem da unidade. Já as estimativas de OPEX englobam os custos operacionais da unidade, que incluem os que estão relacionados ao consumo de matéria-prima e utilidades e os associados aos custos com mão-de-obra, manutenção, entre outros.

Por fim, a determinação do fator de escala foi realizada com o cálculo do CAPEX (custos de investimento) para diferentes capacidades do mesmo processo estudado, regredindo os dados de acordo com a Equação 2. As capacidades estudadas foram aumentadas ou reduzidas em 30% em relação à capacidade anterior até um limite pré-estabelecido. Cada valor de capacidade foi simulado no modelo desenvolvido no Aspen Plus® e o procedimento de análise de custos foi repetido no Aspen Process Economic Analyzer®.

Com os custos de CAPEX relacionados às capacidades de produção da planta, foi criado um gráfico em Excel incluindo uma linha de tendência em formato de potência, gerando, assim, a curva de custo correspondente aos custos de investimento do processo. O expoente da Equação gerada corresponde ao fator de escala.

Processos Estudados

Três estudos de caso são apresentados a seguir. Os processos escolhidos para a construção das curvas de custo deste artigo foram os de produção de ácido tereftálico purificado (PTA), de politereftalato de etileno (PET) e de monoetileno glicol (MEG).

A escolha das capacidades das simulações usadas como base para as análises econômicas foi feita em função das plantas industriais já existentes atualmente. O Complexo PQS possui uma unidade de produção de PTA com capacidade para produzir 700 mil toneladas por ano. O Complexo também possui atualmente uma unidade de produção de PET com capacidade de 225 mil toneladas

por ano e pretende aumentar esta produção para 450 mil toneladas por ano (PQS, 2018)⁹. A Shell possui uma unidade de produção de MEG com capacidade de 750 mil toneladas por ano (SHELL, 2018)¹⁰.

PTA

Ácido tereftálico purificado (PTA) é a matéria-prima predominante para a produção de PET e cerca de 70% de sua produção a partir de p-xileno é destinada ao processo de manufatura deste polímero. O ácido tereftálico é encontrado na forma de um pó branco, porém sua estocagem é frequentemente realizada na forma fundida. Possui leve solubilidade em água e álcoois e sublima quando é aquecido. A Figura 2 apresenta o fluxograma simplificado do processo de produção do PTA a partir da oxidação de p-xileno.

A Área 100 contém as operações unitárias responsáveis pela oxidação do p-xileno, cristalização e posterior filtração dos cristais de ácido tereftálico bruto (CTA), assim como os equipamentos para o reator de tratamento de gás de exaustão e recuperação do solvente. A Área 200 é responsável por cristalizar, filtrar e secar os cristais de PTA formados no reator de hidrogenação de CTA. A Área 300 é a seção responsável por recuperar o catalisador metálico utilizado na reação de oxidação do p-xileno.

PET

Politereftalato de etileno (PET) é um polímero termoplástico amplamente utilizado para a produção de fibras sintéticas, embalagens para a indústria alimentícia e de bebidas, entre outras aplicações. Em estado sólido, é encontrado como uma resina incolor e semi-cristalina. Uma rota comum de obtenção deste polímero é a partir da esterificação do PTA, processo apresentado no fluxograma da Figura 3.

A Área 100 contém dois reatores em série para esterificação de PTA equipados com colunas para separar a água proveniente do processo e retornar o etileno glicol (EG) para os reatores. A Área 200 é composta por um reator de pré-polimerização e um posterior reator

responsável por formar os pellets de PET. Na Área 300, os pellets são enviados para uma série de cristalizadores e o produto final é resfriado e enviado para estocagem. A Área 400 é responsável por aquecer e destilar o EG para retirar água e outros voláteis, a fim de reaproveitá-lo no início do processo.

MEG

Monoetileno glicol (MEG) é um composto orgânico amplamente utilizado na manufatura de fibras de poliéster e como anticongelante. Em sua forma pura líquida, é um composto inodoro e incolor. A principal rota atual de fabricação de MEG é a partir de eteno, tendo como intermediário o óxido de etileno (EO). Para aumentar a seletividade, no processo OMEGA da Shell é sugerido que o EO seja inicialmente convertido com dióxido de carbono (CO₂) para formar carbonato de etileno (EC). A Figura 4 apresenta o fluxograma simplificado do processo utilizado para este trabalho.

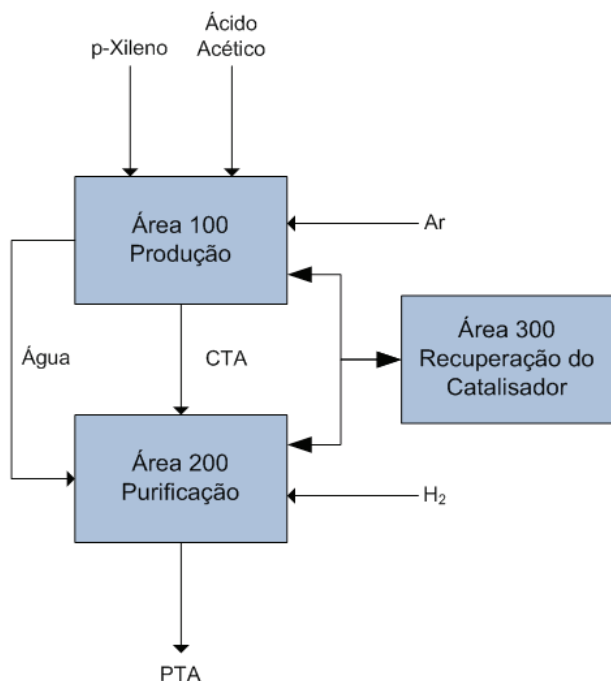


Figura 2. Fluxograma simplificado do processo de produção de PTA.

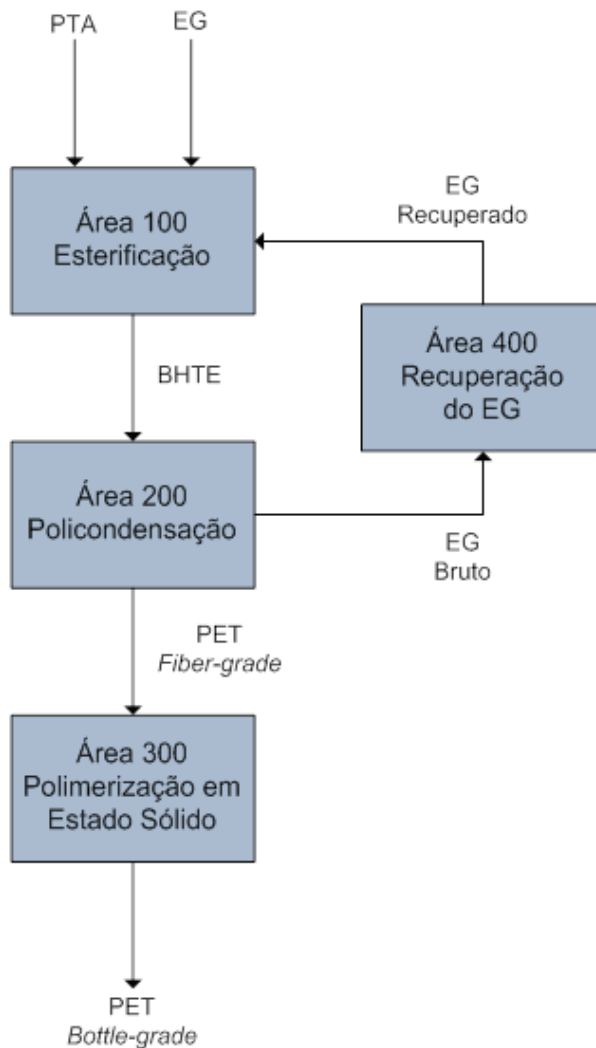


Figura 3. Fluxograma simplificado do processo de produção de PET.

A Área 100 contém um reator de oxidação de eteno para formação de EO e colunas responsáveis por recuperar o eteno não reagido e enviá-lo de volta para o início do processo. A Área 200 possui uma série de reatores responsáveis pela síntese do EC a partir de EO e CO₂ na presença de catalisador. Na Área 300, dois reatores hidrolisam o EC para a

formação de etileno glicol. A Área 400 contém uma coluna para purificar o etileno glicol proveniente da hidrólise do EC e uma unidade para separar o catalisador proveniente da Área 200 e retorná-lo para os reatores de síntese de EC.

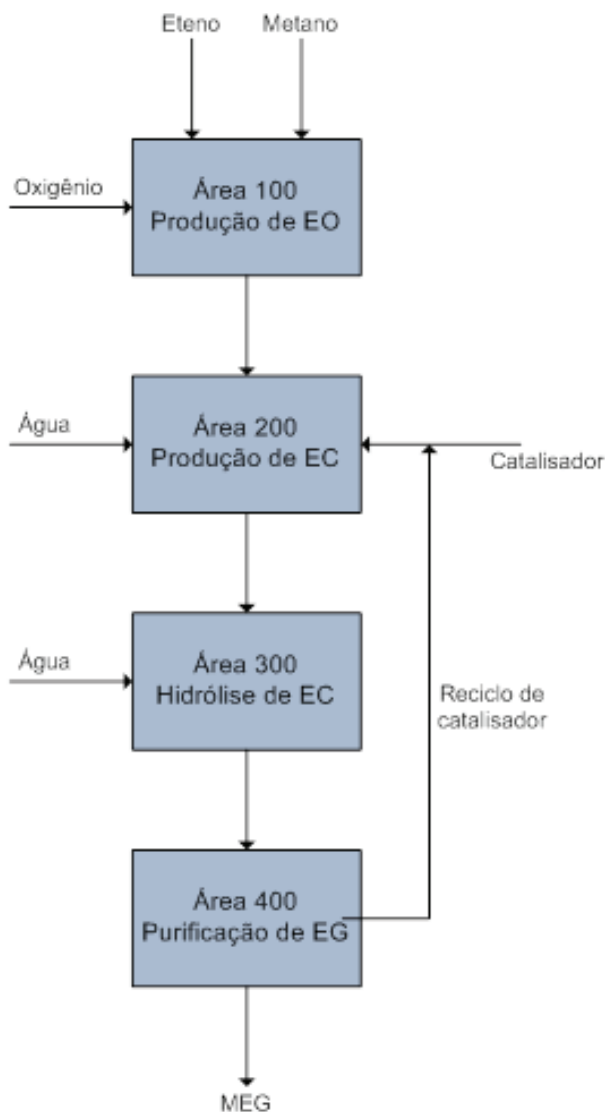


Figura 4. Fluxograma simplificado do processo de produção de MEG.

Apresentação de Resultados

Seguindo as premissas anteriormente explicadas para a escolha das capacidades de produção presentes nas curvas de custo, optou-se por realizar as análises de PTA com as capacidades variando entre 300 e 850 mil toneladas por ano. Para a análise da curva de custo de PET, as variações foram realizadas em intervalos entre 100 e 350 mil toneladas por ano. Já para a análise das plantas de MEG, o intervalo considerado foi entre 200 e 750 mil toneladas por ano. As curvas de custo resultantes das análises podem ser observadas nos Gráficos 1, 2 e 3.

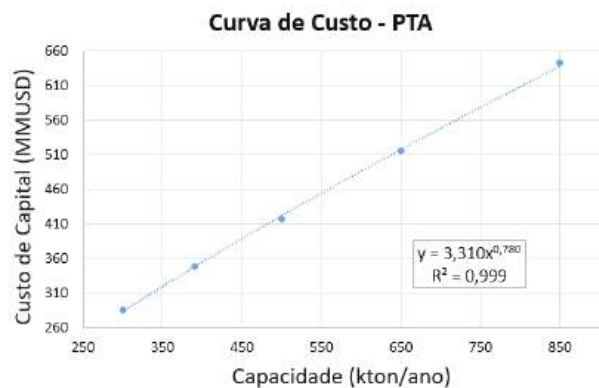


Gráfico 1. Curva de custo do processo de obtenção de ácido tereftálico purificado (PTA).

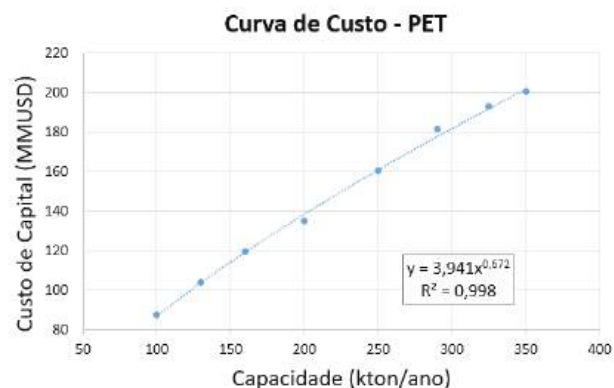


Gráfico 2. Curva de custo do processo de obtenção de politereftalato de etileno (PET).

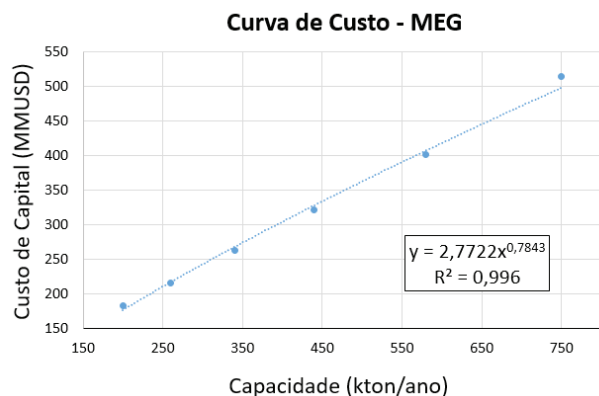


Gráfico 3. Curva de custo do processo de obtenção de monoetileno glicol (MEG).

Cada gráfico ilustra as relações obtidas entre as capacidades das plantas e os custos de capital (CAPEX). Nota-se também a presença das equações de potência características e os respectivos fatores de escala de cada processo, o que são evidenciadas pelos altos valores dos coeficientes de correlação (0,999, 0,998 e 0,996, respectivamente). Os fatores correspondentes aos processos de PET, PTA e MEG foram, respectivamente, 0,672, 0,780 e 0,784.

Retornando à regra dos seis décimos, é perceptível que nenhum dos processos aqui estudados apresentaria um bom resultado caso a estimativa de custos fosse realizada utilizando o fator de escala sugerido na literatura de 0,60. O resultado do processo que se encaixaria melhor seria o de PET, mas ainda assim apresentando grandes discrepâncias. Dessa forma, as análises aqui realizadas contribuem para a formação de um banco de dados mais acurado para estimativas de custos dos processos aqui tratados.

Conclusão

O método do fator de capacidade (*capacity factor method*) apresenta uma boa proposta quanto à estimativa inicial de custos de projetos. Quando aplicado corretamente, o fator de escala possibilita resultados confiáveis para serem utilizados em análises futuras. A revisão da literatura referenciada demonstra a importância deste método para a

estimativa de custos de capital de processos. Foi visto que, pesquisas que se propõem a realizar estudos de cadeias de valor e análises técnico-econômicas de processos utilizam este método para efetuar a estimativa inicial de seus custos, embora artigos encontrados utilizem o fator de escala de 0,60, valor tipicamente sugerido na literatura.

A metodologia da construção das curvas de custo apresentada neste artigo, utilizando simulação computacional para cálculos de balanços de massa e energia e cálculos de CAPEX, se mostrou eficiente e precisa. Uma vez definido o processo e construída a simulação foi possível obter os custos de diferentes capacidades dos processos estudados de forma ágil, possibilitando a construção das curvas.

Os resultados encontrados mostram que, para os processos estudados, o valor comumente sugerido na literatura para o fator de escala não representa de forma acurada os custos do processo, causando discrepâncias quando estimativas de custo de diferentes capacidades são realizadas. A propagação de erros na estimativa inicial de um projeto acarreta em falhas nas tomadas de decisões estratégicas, podendo gerar grandes prejuízos econômicos. Portanto, uma boa forma para estimar fielmente os custos de um processo é com a utilização de um fator de escala determinado especificamente para ele. Dessa forma, este artigo contribui para a literatura com fatores de escala de processos de produção de PTA, PET e MEG.

Referências

1. Barbosa, C. Gerenciamento de Custos em Projetos. 4th ed. FGV Management, **2009**. 146.
2. Baumann, C. T. Cost-to-Capacity Method: Applications and Considerations. The M&Ts Journal: 2014.
3. Towler, G.; Sinnott, R. Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. 1st ed. Elsevier, **2008**. 1245.
4. Garrett, D. E. Chemical Engineering Economics. 1st ed. Van Nostrand Reinhold, **1989**.
5. Happle, J.; Jordan, D. G. Chemical Process Economics. 2nd ed. Marcel Dekker, **1975**.
6. Khatiwada, Dilip et al. Optimizing ethanol and bioelectricity

production in sugarcane biorefineries in Brazil. *Renewable Energy*, n. 85, p. 371-386, jun. **2015**.

7. Bruins, Marieke E.; Sanders, Johan P. M. Small-scale processing of biomass for biorefinery. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, n. 6, p. 135-145, fev. **2012**.
 8. Van Den Wall Bake, J. D. et al. Explaining the experience curve: Cost reductions of Brazilian ethanol from sugarcane. *Biomass & Bioenergy*, n. 33, p. 644-658, dez. **2008**.
 9. <<http://www.pqspe.com.br/>>. Acesso em: 15 ago. **2018**.
 10. <<https://www.shell.com/business-customers/chemicals/factsheets-speeches-and-articles/factsheets/mono-ethylene-glycol.html>>. Acesso em: 15 ago. **2018**.
-

Ana C. O. Sardou^{1,2*}, Felipe R. Moura^{1,3}, Ariel A. B. Berti¹, Victoria E. N. Santos^{1,3} & João B. V. Bastos^{1,3}

¹Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos, SENAI CETIQT, CEP 20961-020, Rio de Janeiro, Brasil

²Faculdade SENAI CETIQT, CEP 20961-020, Rio de Janeiro, Brasil

³Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: carolsardou96@gmail.com

Automação de Processos Industriais: do Pneumático à Indústria 4.0

Andréa P. Parente, Andrea Valdman, Rossana O. M. Folly, Maurício B. Souza Jr. & Isabella C. S. Nascimento

Este trabalho apresenta uma revisão da literatura acerca dos níveis de automação da indústria de processos dos anos 1940 até os dias de hoje. Sua motivação é destacar o papel da automação de processos para fins de confiabilidade, segurança e eficiência das operações por meio de uma perspectiva histórica. Ele também contempla a definição das novas tecnologias digitais que operam sob a Indústria 4.0. Essas novas tecnologias incluem, sensores sem fio, análises do tipo Big Data, computação em nuvem, e internet das coisas. Aqui estão incluídos o estado da arte das tecnologias de automação vigentes e suas projeções de mercado.

Palavras-chave: *automação; instrumentação; estado da arte.*

This paper presents a literature review of the evolution of the levels of automation in process industry from the 1940s up until now. The motivation of this study is to evidence the role of process automation for reliability, safety and efficiency of operations from a historical perspective. It also includes technologies definitions that operate under Industry 4.0. Such new technologies include wireless sensors, Big Data analysis, cloud computation, and the internet of things. Here, the state of the art of the current automation technologies and its market projections are exposed.

Keywords: *automation; instrumentation; state of the art.*

Introdução

O sistema de automação é crítico para a operação das plantas de processo. Nos dias de hoje, ele executa funções de controle e outras funções avançadas que incluem, mas não se limitam, a otimização, o agendamento e o planejamento das operações industriais. A automação dos processos garante a medição de parâmetros apropriados, a análise das situações operacionais, a exploração de oportunidades mais lucrativas, o cálculo e a tomada de ações de controle. Além disso, os sistemas de automação mantêm o pessoal da planta informado permitindo que seus conhecimentos e habilidades sejam explorados, que as situações anormais sejam identificadas e abordadas e que os processos e os negócios sejam integrados ¹.

Portanto, a confiabilidade, a segurança e a eficiência do processo produtivo como um todo depende do correto funcionamento de todos os elementos do sistema de automação industrial e, em particular, de todos os componentes das malhas de controle.

PERSPECTIVA HISTÓRICA: DO SÉCULO XX AOS DIAS DE HOJE

Entre os fatores determinantes para a evolução natural do estado da arte da automação industrial destacam-se: a crescente demanda no desempenho do processo e na qualidade do produto, a definição de processos operacionais independentes do operador humano e a substituição de tarefas monótonas e repetitivas executadas pelo operador por tarefas mais especializadas ².

Além disso, uma análise do desenvolvimento histórico do setor de automação evidencia que desde o final do século XIX havia uma preocupação em diagnosticar falhas em grandes máquinas com a intenção de reduzir riscos humanos, sociais e ambientais. Nesse sentido, a solução adotada era baseada na possibilidade de interromper o processo ao ultrapassar limites operacionais ².

Até a década de 40, as plantas de processo eram atuadas manualmente por um grande número de operadores, com poucos instrumentos mecânicos elementares que realizavam controle local. A evolução natural da indústria com o desenvolvimento de equipamentos maiores e processos mais complexos impactou diretamente nas atividades de

comissionamento, operação e manutenção, demandando formas de controle mais precisas. Surgiram, então, os instrumentos pneumáticos, permitindo a transmissão de informações sobre as variáveis do processo através de tubulações específicas até certa distância. Assim, os controladores puderam ficar reunidos em uma mesma sala: a sala de controle do processo ².

A introdução da eletrônica analógica ocorreu durante as décadas de 50 e 60 e possibilitou a ampliação das distâncias entre os elementos de campo e a sala de controle, simplificando a transmissão de informações e contribuindo para a disseminação de sistemas de controle automático ².

Em 1970, surgiram os primeiros CLPs (controlador lógico-programável), criados para substituir sistemas automáticos que utilizavam relés, temporizadores e sequenciadores mecânicos ³. Esses equipamentos ganharam força a partir de 1980 e, ainda hoje, existe um grande número de processos industriais, principalmente, processos de fabricação de automóveis e de manufatura, baseados em informações discretas ³.

Em 1975, os primeiros SDCDs (Sistemas Digitais de Controle Distribuído) foram lançados, um sistema integrado no qual um nível supervisório de controle monitora múltiplos subsistemas integrados. Inicialmente, essa tecnologia foi lançada para substituir a tecnologia anterior, baseada em CLPs ⁴. No entanto, devido às limitações de cada uma das tecnologias citadas, em 1985 começaram a ser utilizados padrões de TI (tecnologia da informação), com a consequente integração de CLPs e SDCDs.

Entre os anos 70 e 80, surgiu a instrumentação eletrônica digital e com ela o grau de automação das instalações industriais foi ampliado. A partir dos anos 80, o computador digital se popularizou, agregando funções de troca de informação em rede, integrando muitas das funções que eram antes dispersas pelos vários elementos de um sistema de automação ^{5,6}. Os sistemas supervisórios tornaram-se uma ferramenta importante, ampliando suas funções de armazenamento de dados históricos. Nessa época, foram desenvolvidos os primeiros sistemas de Supervisão e Aquisição de Dados (SCADA - *Supervisory Control and Data Acquisition*)

incorporando uma interface homem-máquina (IHM) mais amigável com o usuário ³.

O surgimento da plataforma Windows da Microsoft® no final dos anos 80 e pressões do mercado, principalmente o boom da utilização de equipamentos de informática em todos os setores de desenvolvimento da automação industrial, conduziram os fabricantes a também adotar plataformas operacionais como parte inerente aos seus equipamentos ³. Os fabricantes de produtos de automação industrial rapidamente aderiram à era de comunicação em redes, propondo a padronização do barramento de campo. No final dos anos 90, surgem os equipamentos de instrumentação baseados em redes industriais, incorporando protocolos de comunicação em tecnologia digital. Destacam-se o padrão Fieldbus Foundation (FF), proposto pelos fabricantes dos Estados Unidos e o padrão Profibus (PF), proposto pelos fabricantes europeus ³.

O aumento da capacidade de processamento dos computadores e componentes microeletrônicos expandiu as

aplicações de sistemas de controle de processos automáticos, que passaram a incorporar também o conhecimento de especialistas sobre os processos por meio de técnicas de inteligência artificial. Esse salto tecnológico se reflete na miniaturização dos dispositivos e no aumento da sua sensibilidade e precisão além da diminuição do seu tempo de resposta ².

Nos dias de hoje, observa-se uma tendência à padronização de elementos e de protocolos de comunicação, reduzindo os custos associados à implantação dos sistemas de controle e aumentando a interoperabilidade entre diferentes fabricantes. Além disso, há uma convergência tecnológica com origens na utilização da tecnologia digital que resulta na interligação dos sistemas de monitoramento e controle de processos com os sistemas de gestão integrada das empresas e o acesso a informações e relatórios de controle pela internet e terminais portáteis². médicos e automação doméstica, para citar alguns.

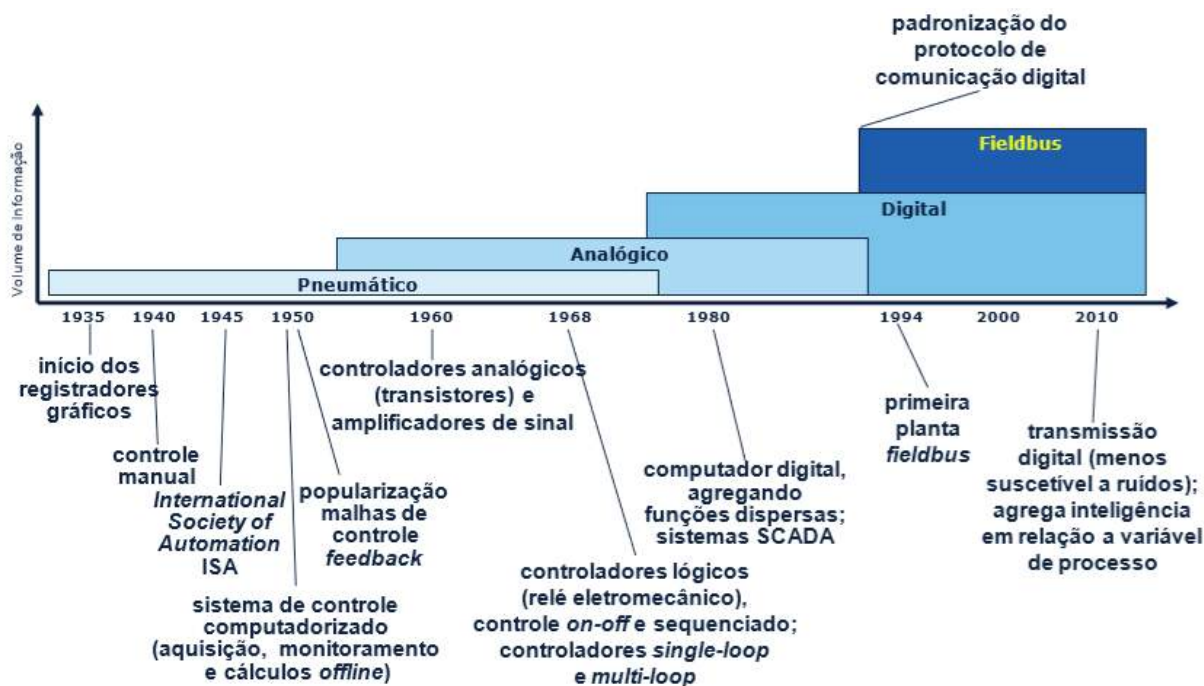


Figura 1. Evolução tecnológica da automação industrial.

A instrumentação atual oferecida pelo mercado de automação para atender às demandas específicas de processos industriais contínuos utiliza, principalmente, a tecnologia de redes industriais³. Os novos parques industriais químicos e petroquímicos já exigem essa tecnologia como sendo padrão para seus projetos de instrumentação e, tendo em vista o salto na quantidade de informação e de inteligência em relação às tecnologias anteriores, as indústrias que foram instaladas sem esse padrão estão gradativamente migrando e adaptando a instrumentação de suas plantas, dando origem às plantas de instrumentação híbrida. A Figura 2 resume a evolução tecnológica da automação industrial do século XX ao século XXI.

PERSPECTIVA FUTURA: PROJEÇÕES E TENDÊNCIAS

Uma tendência tecnológica sugerida pela Honeywell®¹ é a de que em um futuro não muito distante um novo dispositivo possa ser fisicamente ligado à uma rede e ser automaticamente descoberto pelo sistema e autoconfigurado, com mínima supervisão humana.

Um estudo setorial acerca da automação de processos industriais relatado pelo BNDES² sugere que novas tecnologias vêm sendo alvo de investimentos, como, por exemplo, a comunicação sem fio (*wireless*) e a adoção de instrumentos baseados em ultrassom, expandindo ainda mais a área de atuação do controle, indo além dos processos industriais e das plantas de infraestrutura para abranger também sistemas prediais e de logística, procedimentos médicos e automação doméstica, para citar alguns.

A tecnologia *wireless* é agora amplamente vista como um agente de mudança em automação industrial, especialmente valioso para atualizações em plantas já existentes em que o custo para adicionar fiação é proibitivo¹. Computadores em plantas agora estão conectados à internet e em algumas aplicações via *wireless*. Os dispositivos conectados à rede agora também apresentam servidores web incorporados. Através de qualquer conexão com a internet, os dispositivos de campo podem servir páginas da web com valores de variáveis de processo, parâmetros e telas de configuração de maneira que tais dispositivos podem ser configurados e

monitorados por um navegador em qualquer lugar por meio de uma conexão segura.

Outra tendência emergente se reflete em uma mudança estrutural da arquitetura de automação. Muitas funcionalidades são entregues por meio de softwares na forma de aplicações do tipo *stand-alone*: monitoramento, estimativas, controle, otimização, visualização de tendências, pontes de integração com outras bases de dados, para citar algumas. Há um surgimento, entretanto, de arquiteturas orientadas para serviço. Nesta nova abordagem, as funcionalidades ficam localizadas em um servidor remoto e são acessadas via internet¹.

Nesse contexto, *cybersegurança* é um tópico in voga. Embora não se tenha notícia de acidentes graves causados por invasão cibernética à rede de automação, há reportes de ocorrência de brincadeiras localizadas⁷⁻¹⁶.

TECNOLOGIA DIGITAL E REDES INDUSTRIAIS

Apesar de sua ampla aceitação e aplicação nas indústrias de processos os transmissores de sinal 4-20 mA ou analógicos já não satisfazem os requisitos necessários aos modernos sistemas de automação. O sinal analógico é apenas um carreador de informação em um fluxo unidirecional do sensor para o sistema de automação ou para o atuador.

A tecnologia de transmissão em redes digitais viabiliza um meio de interconexão de dispositivos de campo a custos baixos ao substituir a conexão ponto a ponto pela conexão multiponto. Assim, os instrumentos para controle se comunicam por meio de protocolos digitais puros, tornando possível a transmissão de informações processadas auxiliares. Ao contrário da transmissão analógica, em que a informação é transmitida através da modulação de uma corrente elétrica, a informação passa a ser transmitida através de uma sequência de pulsos elétricos de mesma largura, representando dígitos binários de 0 ou 1⁷. Este formato oferece informações mais robustas e de maior qualidade de sinal uma vez que a amplitude da onda elétrica responsável pelo ruído é muito menor do que a amplitude da onda elétrica responsável pelo pulso contendo a informação de interesse^{8,17-30}.

Segundo Fieldbus⁷ é o termo genérico utilizado para designar os protocolos de alta velocidade, baseado em redes de transmissão digital, que suportam a comunicação bidirecional de informação entre um determinado número de equipamentos inteligentes em uma rede local. Atualmente, as redes industriais mais amplamente disponíveis podem ser classificadas em três categorias principais: fieldbus tradicionais, redes baseadas em Ethernet e redes sem fio⁷.

Uma comparação das principais propriedades das redes atualmente mais amplamente disponíveis no mercado em cada uma das três categorias principais é dada na Tabela 1.

Um levantamento das tendências no mercado de automação industrial realizado pela Intech e divulgado pelo BNDES² revela que os protocolos Profibus e Foundation Fieldbus são os mais abrangentes e que 80% das empresas entrevistadas usam instrumentos que utilizam protocolos de comunicação baseados em redes industriais afirmando uma tendência de mercado consolidada.

De um ponto de vista de arquitetura, a tecnologia Fieldbus tornou o sistema de controle ainda mais distribuído ao incorporar dispositivos cada vez mais sofisticados em que os transmissores podem ter algoritmos de compressão e escalonamento internos e os atuadores podem incluir processadores nos quais os cálculos de controle podem ser executados¹.

Além disso, os equipamentos de campo com comunicação microprocessada são capazes de indicar falha em tempo real e disponibilizar diagnóstico preventivo baseado em dados de operação do equipamento e avaliação estatística desses. As capacidades de autovalidação, inerentes aos próprios equipamentos, tornam esta tecnologia de instrumentação atraente para ser usada em associação a ferramentas de detecção e diagnóstico de falhas e de controle tolerante a falha em um framework para gerenciamento de situações anormais.

NOVAS TECNOLOGIAS DIGITAIS

As três primeiras revoluções industriais resultaram em mudanças radicais nos processos de produção, introduzindo mecanização, eletricidade e tecnologia de informação. Desde as máquinas a vapor até a produção automatizada elétrica e digital, estas mudanças levaram ao aumento

da eficiência e da produtividade. Não obstante, o atual paradigma do modo de produção em que vivemos está se tornando insustentável⁸.

O impacto da produção industrial sobre o meio ambiente em termos de aquecimento global e poluição ambiental é grave. O consumo de recursos não-renováveis, como petróleo e carvão, aumenta. A indústria sofre de uma oferta cada vez menor de força de trabalho em razão do envelhecimento da população⁹. Nesse contexto, é indispensável que os processos industriais alcancem alta flexibilidade e eficiência associados ao baixo consumo de energia e redução de custos.

Conseqüentemente, uma iniciativa estratégica denominada "Indústria 4.0" (Indústria 4.0) foi proposta e adotada pelo governo alemão como parte do *High-Tech Strategy 2020 Action Plan*¹⁰. Estratégias similares também foram propostas por outros países industrializados, por exemplo, "Internet Industrial" pelos Estados Unidos e "Internet +" pela China⁹.

Uma série de publicações se preocupa em conceituar os requerimentos que caracterizam a indústria 4.0, como (24) e (25), mas ainda não há um consenso padrão entre os autores.

Sob a Indústria 4.0, o processo de produção consistirá em troca de informações, máquinas controladas e unidades de operação atuando de forma autônoma e inteligente⁽¹¹⁾.

Segundo o plano de ações proposto pelo governo alemão, a fábrica inteligente é a característica mais importante da Indústria 4.0. Nela, os itens relevantes para a indústria, como materiais, sensores, máquinas, produtos, cadeia de suprimentos e clientes, podem ser conectados. Isso significa que estes objetos vão trocar informações e ações de controle uns com os outros de forma independente e emancipada¹¹. Uma tendência atual é a preocupação em estabelecer uma abordagem organizacional para a arquitetura das Fábricas Inteligentes através de metodologias⁹ e frameworks¹¹.

Do ponto de vista do engenheiro de controle, a fábrica inteligente pode ser vista como um sistema de malha fechada dupla, como mostrado na Figura 3. Um laço consiste em recursos físicos e nuvem, enquanto o outro laço consiste em terminais de controle de supervisão e nuvem⁹.

Tabela 1. Rede Digitais Disponíveis no Mercado e Propriedades.

| Tipo | Rede Digital | Fabricante | Velocidade de Transmissão | Número de Equipamentos | Aplicações |
|----------------------|--------------------------|---------------------|--|------------------------|---|
| Fieldbus Tradicional | CAN | Bosch | 10 kb/s–1 Mb/s, 31,25 kb/s, 1Mb/s, 2,5 Mb/s (5Mb/s fibra óptica) | Máx 32 | Controle Automotivo e Industrial, Sistemas Embutidos |
| | WorldFIP(1158-2) | Schneider | | Máx 256 (64/s) | Manufatura, Distribuído em Tempo Real |
| | Profibus - DP | Siemens | 9,6kb/s-12Mb/s | Máx 126 | Automação de Manufatura, Ambiente Genérico |
| | Profibus - PA | Siemens | 31,25kb/s | Máx 32/s | Controle de Processo, Ambiente Perigoso |
| | Control Net Interbus | Rockwell Auto | 5Mb/s | Máx 99 | Manufatura |
| | Asi | Phoenix contact | 500kb/s | Máx 512 | Manufatura, IO remoto, Tecnologia de Manufatura |
| Ethernet | Foundation Fieldbus HI | Siemens | 167kb/s | Máx 62 | Barramento de Sensor |
| | | Fieldbus Foundation | 31,25kb/s | Máx 32 | Processo |
| | Ethernet/IP | Rockwell Auto | 10, 100 Mb/s, 1Gb/s | - | Manufatura, Tecnologia de Sistemas de Manufatura |
| | Foundation Fieldbus HSE | Fieldbus Foundation | 100 Mb/s | - | Manufatura |
| | Ether CAT | Beckhoff | 100 Mb/s | Até 65.535 devices | IO Descentralizado, Controle de Movimento |
| | Powerlink | B&R | 100 Mb/s | - | Controle de Movimento |
| Wireless | Profinet | Siemens | 100 Mb/s | - | Manufatura, Objetos de Automação Distribuídos, Comunicação entre Sistemas, Tecnologia de Manufatura |
| | Sercos III | Bosch Rexroth | 100 Mb/s | Máx 254 | Controle de Movimento Rápido |
| | Modbus TCP | Schneider | 10, 100 Mb/s, 1Gb/s | - | Comunicação entre Sistemas |
| | IEEE 802.11(a/b/g) | - | 11 Mb/s, 54 Mb/s | - | SOHO |
| Wireless | Bluetooth, IEEE 802.15.1 | - | 1 Mb/s | Até 7 escravos/piconet | WPAN, Tecnologia de Substituição de Cabos |
| | IEEE 802.15.4/ZigBee | - | 20, 40, 250 kb/s | Suporte redes grandes | WPAN, Para Sensores e Dispositivos de Controle, Rede de Sensores Sem Fio |
| | Ethernet (IEEE 802.3) | - | 10, 100 Mb/s, 1 Gb/s | Quase ilimitado | - |

Fonte: Jämsä-Jounela, 2007 - modificada.

Esse sistema será possível com o auxílio de tecnologias de ponta emergentes na última década orientadas para os sistemas Cyber-Físicos (CPS) como os sensores sem fio, a computação em nuvem, a análise de Big Data ¹², a internet móvel e, sobretudo, a Internet das Coisas (IoT) ⁹.

A Internet das Coisas (IoT) derruba as barreiras entre o mundo real e o mundo virtual ao transformar todos os objetos físicos em objetos inteligentes ¹³. Os autores de ¹⁶ apresentam a evolução da Internet das Coisas desde suas ideias raízes até a geração tecnológica atual. Mas, em uma

abordagem mais ampla que perpassa pelos objetos do dia-a-dia, nossas roupas, móveis, carros, luzes de casa ou até mesmo potes de café terão sua própria conta nas mídias sociais, interagirão com outras redes, enviarão dados para a nuvem e permitirão a agregação de dados de diferentes fontes e aspectos da nossa vida. Os medidores inteligentes deduzirão quando tomamos banho, os carros saberão quando não estamos indo para o trabalho, os dispositivos médicos saberão nosso peso, e os celulares saberão como estamos nos sentindo ¹³. Se esta realidade soa desconfortável do

ponto de vista de privacidade e segurança para as pessoas, quando se trata da segurança dos processos industriais o controle de acesso é condição sine qua non e vem sendo estudado nas pesquisas recentemente divulgadas acerca de cibersegurança. (16) e (15) são alguns exemplos.

A empresa especializada em segurança cibernética Symantec estima que as perdas financeiras das empresas, que incluem reparos e tempo de recuperação, causadas pelos crimes virtuais chegam a US\$385 bilhões anuais ¹⁴. A invasão dos sistemas com intenções nocivas de violação de dados é tipicamente carreada por meio de malware, que é, por definição, qualquer código computacional capaz de causar danos ao sistema ¹⁵. As vítimas de malware não se limitam aos usuários finais, mas incluem servidores, equipamentos em redes digitais e sistemas SCADA ¹⁵. As ameaças atuais incluem, além do roubo de dados econômicos e de propriedade intelectual ¹⁶, sequestro do sistema inteiro por meio de uma modalidade denominada ransomware, em que o acesso é completamente bloqueado e devolvido mediante pagamento de resgate ¹⁷.

De acordo com a empresa CISCO, especializada em tecnologia da informação, em 2020 haverá 50 bilhões de dispositivos conectados ¹⁸. Isso explica a insurgência de uma série de trabalhos dedicados a discutir as vulnerabilidades dos sistemas modernos, como em ¹⁷. Em ²¹ a segurança dos sistemas de controle em redes foi abordada por meio da teoria de jogos, em que cada equipamento inteligente é considerado um jogador. Já em ²² uma pesquisa sobre invasores que afetam a disponibilidade, confiabilidade e integridade dos recursos e serviços em nuvem foi relatada e técnicas de identificação e prevenção contra estas ameaças foram discutidas.

Muitos outros estudos recentes focam na resiliência industrial dos sistemas de infraestrutura crítica, como as plantas de energia e os sistemas de distribuição da rede elétrica, diante de ataques cibernéticos. Referências (21), (22) e (23) são alguns exemplos. Um obstáculo para a evolução das ferramentas de segurança cibernética para processos industriais reside no fato de que testar as soluções de segurança em fábricas reais é quase impossível; porque isto significa desacelerar ou mesmo desligar operações.

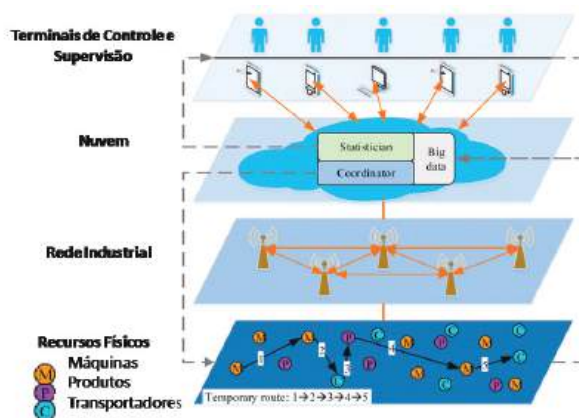


Figura 3. Representação esquemática de uma fábrica inteligente da indústria 4.0.

Conclusão

Este trabalho mostrou uma revisão da literatura sobre o grau de automação da indústria de processos e as características dos sistemas de automação dos anos 1940 até os dias de hoje. Por meio de uma perspectiva histórica, destacou-se o papel da automação de processos para fins de confiabilidade, segurança e eficiência das operações.

Abordou-se, também, o estado da arte das tecnologias de automação vigentes expondo tendências de mercado e pesquisas in voga. Em particular, as novas tecnologias digitais apresentam características de processamento e transmissão de informação superiores às tecnologias pneumáticas e analógicas e parecem se consolidar cada vez mais no parque industrial. A princípio, com o espalhamento das indústrias híbridas e, no futuro próximo, com sistemas de automação completamente digitais. As novas tecnologias digitais como sensores sem fio, análises do tipo Big Data, computação em nuvem, e internet das coisas encontram suporte nas Fábricas Inteligentes, oriundas da revolução 4.0 cuja finalidade estratégica é levar a processos produtivos cada vez mais otimizados e sustentáveis.

Referências

1. Samad, T.; McLaughlin, P.; LU, J. System architecture for process automation: Review and trends. *Journal of Process Control*, v. 17, p. 191-201, 2007.

2. Isermann, R. Fault Diagnosis Systems: an introduction from fault detection to fault tolerance. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**. 8-10 p.
3. Gutierrez, R. M. V.; PAN, S. S. K. Complexo Eletrônico: Automação do Controle. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v. 28, p. 189-232, Setembro **2008**.
4. Valdman, A. Estrutura Unificada Baseada em Sensor Virtual e Tecnologia Fieldbus para Monitoramento, Diagnóstico e Controle de Caldeiras. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 224. **2013**.
5. Abdi. Panorama setorial de eletrônica para automação. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial - Centro de Gestão de Estudos Estratégicos. Brasília. **2009**.
6. Seborg, D. E.; Edgar, T. F.; Mellichamp, D. A. Process Dynamics and Control. 4ª Edição. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, **2016**.
7. Byres, E. Can't happen at your site? In Tech Magazine, Fevereiro **2002**.
8. Morris, A. S. Measurement and Instrumentation Principles. 3ª. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann , **2001**.
9. Geron, L. C. A Utilização de Fieldbus para Controle de Caldeiras. IBP, Rio de Janeiro, Outubro **1998**.
10. Jämsä-Jounela, S.-L. Future trends in process automation. Annual Reviews in Control, v. 31, p. 211-220, **2007**.
11. Alkaya, E. et al. Adaptation to climate change in industry: improving resource efficiency through sustainable production applications. Water Environment Research, v. 87, p. 14-25, **2015**.
12. Wang, S. et al. Towards smart factory for industry 4.0: a self-organized multi-agent system with big data based feedback and coordination. Computer Networks, v. 10, p. 158-168, **2016**.
13. "Recommendations for implementing the strategic initiative INDUSTRIE 4.0", 2013. Disponível em: <http://www.acatech.de/fileadmin/user_upload/Baumstruktur_nach_Website/Acatech/root/de/Material_fuer_Sonderseiten/Industrie_4.0/Final_report_Industrie_4.0_accessible.pdf>. Acesso em: 28 Janeiro **2017**.
14. Qin, J.; Liu, Y.; Grosvenor, R. A Categorical Framework of Manufacturing for Industry 4.0 and Beyond. Changeable, Agile, Reconfigurable & Virtual Production , v. 52, p. 173-178, **2016**.
15. Flouris, I. et al. Issues in complex event processing: Status and prospects in the Big Data era. The Journal of Systems and Software, p. 1-20, **2016**.
16. Ouaddah, A. et al. Access control in the Internet of Things: Big challenges and new opportunities. Computer Networks, v. 112, p. 237-262, **2017**.
17. Atzori, L.; Iera, A.; Morabito, G. Understanding the Internet of Things: definition, potentials, and societal role of a fast evolving paradigm. Ad Hoc Networks, v. 56, **2017**.
18. LI, F.; HAN, Y.; JIN, C. Practical access control for sensor networks in the context of the Internet of Things. Computer Communications, v. 89-90, p. 154-164, **2016**.
19. Symantec. Internet Security Threats Report. Symantec. Disponível em: <<http://www.symantec.com/threatreport/>>. Acesso em: 02 Março **2017**.
20. Jang-Jaccard, J.; Nepal, S. A survey of emerging threats in cybersecurity. Journal of Computer and System Sciences, v. 80, p. 973 – 993, **2014**.
21. Parent, M.; Cusack, B. Cybersecurity in 2016: People, technology, and processes. Business Horizon, v. 59, p. 567 - 569, **2016**.
22. Mansfield-Devine, S. Ransomware: taking businesses hostage. Network Security, v. 10, p. 8-17, **2016**.
23. Evans, D. How the Next Evolution of the Internet Is Changing Everything. CISCO - White Paper, 2011. Disponível em: <http://www.cisco.com/c/dam/en_us/about/ac79/docs/innov/IoT_IBSG_0411FINAL.pdf>. Acesso em: 02 março **2017**.
24. Amin, S.; Schwartz, G. A.; Sastry, S. S. Security of interdependent and identical networked control systems. Automatica, v. 49, p. 186-192, **2013**.
25. Modi, C. et al. A survey of intrusion detection techniques in Cloud. Journal of Network and Computer Applications, v. 36, p. 42–57, **2013**.
26. Yusta, J. M.; Correa, G. J.; Lacal-Arántegui, O. Methodologies and applications for critical infrastructure protection: State-of-the-art. Energy Policy, v. 39, p. 6100-6119, 2011.
27. Bekara, C. Security Issues and Challenges for the IoT-based Smart Grid. Procedia Computer Science: International Workshop on Communicating Objects and Machine to Machine for Mission Critical Applications (COMMCA-2104). [S.l.]: [s.n.]. **2014**. p. 532-537.
28. Langer, L. et al. From old to new: Assessing cybersecurity risks for an evolving smart grid. Computers and Security, v. 62, p. 165-176, **2016**.
29. Oesterreich, T. D.; Teuteberg, F. Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry. Computers in Industry, v. 83, p. 121-139, **2016**.
30. Stock, T.; Seliger, G. Opportunities of Sustainable Manufacturing in Industry 4.0. 13th Global Conference on Sustainable Manufacturing - Decoupling Growth from Resource Use. [S.l.]: [s.n.]. **2016**. p. 536 – 541.

Andréa P. Parente^{1*}, Andrea Valdman², Rossana O. M. Folly², Maurício B. Souza Jr.² & Isabella C. S. Nascimento²

¹Sc., Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil, Curso de Engenharia Química

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química.

*E-mail: aparente@cetiqt.senai.br

4ª Revolução Industrial: a indústria 4.0 no Brasil

A 4ª revolução industrial, conceituada como “manufatura avançada” ou indústria 4.0, refere-se a inovações que irão revolucionar o sistema produtivo. E, mais uma vez, o setor têxtil atua como protagonista, como aconteceu na Primeira Revolução industrial, na Inglaterra, entre os anos de 1760 a 1860 com o tear mecânico. A Segunda Revolução Industrial, iniciada nos Estados Unidos no final do século 19 e impulsionada pela energia elétrica, destacou-se pela modernização das máquinas e equipamentos, que deu origem ao modelo de escala de produção em massa, seriada (Fordismo).

A Terceira revolução Industrial – que se consolida a partir da segunda metade do século 20, engloba mudanças que vão além das transformações do modo de produção nas fábricas, tendo por base a alta tecnologia, com o emprego de sistemas eletrônicos, tecnologia da informação e comunicação que propiciam a automação dos processos (Toyotismo).

Enfim, surgem no século 21 indícios de que a 4ª Revolução Industrial será marcada pela integração (ciberfísico), de pessoas, produtos, máquinas e softwares. Essa revolução baseia-se no uso de protocolos diferentes, regras diferentes, culturas diferentes por meio da comunicação e difusão de informações, que devem estar disponíveis, gerenciáveis e com alto nível de segurança.

O SENAI CETIQT maior centro latino-americano de produção de conhecimento da cadeia produtiva têxtil e de confecção e da área química, atento às transformações no setor, inaugurou a primeira planta piloto da Confecção 4.0. A planta vem funcionando como uma fábrica modelo para que empresários, executivos, designers e demais representantes das cadeias têxtil, de confecção tenham acesso a algumas das novas tecnologias que vão transformar os processos de manufatura, com inovação e interação entre a automação e a “internet das coisas”. A conectividade é a chave para toda essa transformação que vai muito além de uma revolução tecnológica. É também, uma arquitetura que prevê integração de tecnologias com o objetivo de agregar valor aos produtos e otimizar recursos e processos, tornando as empresas cada vez mais competitivas.

Em todo mundo, o setor têxtil e de confecção está percebendo a necessidade de mudança, está se organizando

e buscando mais informações, mais tecnologias e alternativas para se manter competitivo no mercado. Hoje temos em pesquisa avançada a reciclagem de materiais para transformação em fibras têxteis, por exemplo, além da “Wearable Technology” – ou “Tecnologia Vestível” –, em que a tendência são roupas e acessórios confeccionados com tecidos e materiais inteligentes, capazes de captar a energia solar e cinética para alimentar os wearables instalados na trama do material. E como é possível produzir isso tudo? IoT (Internet of Things) – ou Internet das Coisas – é a resposta. Máquinas, sistemas e produto final totalmente conectados de acordo com a necessidade de cada consumidor. A forma de consumir roupa está mudando e o cliente quer, cada dia mais, produtos personalizados, exclusivos, que atendam às suas necessidades específicas. Seja uma blusa que muda de cor ao toque de um botão ou uma que monitore a pressão arterial, ou até mesmo uma calça na qual a trama do tecido tenha sensores que monitoram e auxiliam os exercícios físicos, como um personal trainer de inteligência artificial. São inúmeras as possibilidades.

O caminho para a indústria 4.0 não é linear, depende de variáveis que refletem no nível de maturidade do empreendimento. E para auxiliar as empresas, nesse novo caminho, o SENAI CETIQT criou um ambiente colaborativo, por meio do MBI de Indústria Avançada, para formar profissionais capazes de elaborar projetos de implantação da Confecção 4.0 nas empresas e indústrias do setor confecção, vestuário e têxtil, gerando processos industriais mais eficientes, produtivos e sustentáveis. O foco é uma mudança no mindset dos gestores para que consigam trazer inovação para seus processos produtivos.

Robson Wanka*

Gerente de Educação no Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil - CETIQT. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*E-mail: wanka@cetiqt.senai.br

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
- ▶ Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
- ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
- ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
- ▶ Título com, no máximo, 20 palavras;
- ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;

▶ As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

► As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

► A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

► As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, 67, 518.
2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.
3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;
4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, 24, 473.
5. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

► A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

► O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site www.rpqsenai.org.br. Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: revistapq.senai@sistefieg.org.br.

Soluções Tecnológicas que se encaixam na Indústria

Consultoria

- Produtividade
- Segurança de Alimentos
- Qualidade
- Normas, Legislações e regulamentos técnicos

Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação de Produto e Processo.

Metrologia

- Análises Microbiológicas
- Análises Físico-químicas
- Análises Sensoriais
- Shelf Life



Mais informações: www.senaigo.com.br/institutos
Contato: (62) 3227-6550 / 6573
E-mail: ist.vilacanaa@sistemafieg.org.br

INSTITUTO SENAI
DE TECNOLOGIA
ALIMENTOS E BEBIDAS